# Versuche zur papierchromatographischen Trennung der Platinmetalle

von

Sevim Sanir

aus Ankara/Türkei

1062 № 150

# VERSUCHE ZUR PAPIERCHROMATOGRAPHISCHEN TRENNUNG DER PLATINMETALLE

Inaugural-Dissertation
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Sevim Sanir
aus
Ankara/Türkei

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Tag der mündlichen Prüfung: 28.11.1962

Dekan: Universitätsprofessor Dr. H. Volz
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. O. Dann

# Inhaltsverzeichnis


| | Seite |
|---|---|
| 1. Einleitung | 1 |
| 2. Problemstellung | 3 |
| 3. Experimenteller Teil | 4 |
| A. Allgemeines | 4 |
| a) Geräte | 4 |
| b) Papier | 4 |
| c) Auftragen der Substanz | 5 |
| d) Entwickler | 5 |
| e) Temperatur | 6 |
| f) Graphische Darstellung der Ergebnisse | 6 |
| g) Über die Ausdrücke, die für die Fleckenform gebraucht werden | 8 |
| h) Fließmittel | 9 |
| B. Vergleich zwischen Literatur-$R_F$-Werten und eigenen $R_F$-Werten von einigen Fließmitteln | 1o |
| a) Meßergebnisse | 1o |
| b) Die Abhängigkeit der $R_F$-Werte von | 11 |
| 1. dem Fließmittel | 11 |
| 2. der Papiersorte | 11 |

Seite

3. der Art der chromatographischen Methode 12

4. dem Abstand von der Steighöhe des Fließmittels 12

5. dem Abstand vom Startpunkt zur Fließmitteloberfläche 14

6. der Konzentration der Substanz 16

7. der Temperatur 16

8. der Meßmethode 18

C. Spezielle Versuche zur Trennung der Platinmetalle mit verschiedenen Fließmitteln 19

1. Alkohole 19

a) Methanol 2o

b) Äthanol 2o

c) Propanol 2o

d) Zugabe von $H_2O$ zu alkoholischen Lösungen 21

e) Vergleich von Propanol + $HNO_3$- und Propanol + HCl-Variationen 22

f) Äthanol + Propanol - Variationen bei konst. HCl-Konzentration 22

g) Amylalkohol 25

h) Amylalkohol + Äthanol bei konst. HCl 26

i) Methanol mit verschiedenen Säuren 27

2. Eisessig 28

a) $CH_3COOH$ und $CH_3COOH$ + 5 % HCl 28

b) $CH_3COOH$ + $C_2H_5OH$ + 1o % HCl 29

Seite

c) Zugabe von Eisessig zu einigen schon früher aufgeführten alkoholischen Fließmitteln 3o

3. Aceton 32

a) und b) Aceton + HCl, Aceton + $H_2O$ + HCl 32

c) Aceton + $HClO_4$ 34

4. Acetylaceton 35

a) Reines Acetylaceton 35

b) Aceton + Acetylaceton - Variationen (mit konst. 1o % HCl) 35

c) Acetylaceton + Äthanol + HCl (6o:3o:1o) 35

5. Methyläthylketon 35

a) Methyläthylketon + HCl - Variationen 35

b) Methyläthylketon + $H_2O$ - Variationen mit konst. 5 % HCl 35

6. Methylisopropylketon + HCl- und Methylisobutylketon + HCl - Variationen 37

7. Nitromethan + Alkohole + konst. HCl 37

a) Methanol + Nitromethan - Variationen bei konst. 15 % HCl 37

b) Nitromethan + Äthanol bei konst. 1o % HCl 38

c) Nitromethan + Propanol bei konst. HCl 39

d) Vergleich von verschiedenen Alkoholen bei konst. Nitromethan- und konst. HCl-Konzentration 4o

Seite

8. Äther 42

I. Dioxan 42

a) Reines Dioxan 42

b) Dioxan + HCl - Variationen 42

c) Äthanol + Dioxan bei konst. HCl 42

d) Dioxan + $CH_3COOH$ bei konst. 1o % HCl 44

II. Tetrahydrofuran 45

a) Tetrahydrofuran + HCl 45

b) Zugabe von $H_2O$ zu Tetrahydrofuran bei konst. HCl 45

III. Monomethylglykol (Cellosolve) 46

Bei konst. HCl, Monomethylglykol + $H_2O$

9. Äthylacetat 47

a) u. b) Reines Äthylacetat und $CH_3COOH$ + Äthylacetat 47

c) u. d) $C_2H_5OH$ + Äthylacetat 47

e) u. f) bei konst. HCl, $C_2H_5OH$ + Äthylacetat 47

g) Bei 6o % Äthylacetat + 3o % HCl einige Mischungen 48

1o. Einige Ergebnisse von reinem Wasser und gesätt. Lösungen von einigen Substanzen 53

D. Diskussion 55

I. Über die Problematik der $R_F$-Wert-Angaben 55

Seite

1. Der Vergleich von verschiedenen Arbeiten 55

2. Über die $R_F$-Wert – Messungen 58

3. Schwanzbildungen, Doppelflecken 59

II. Zum Problem der eigenen Trennungen 61

1. Bei alkoholischen Fließmitteln 61

a) Bei Alkoholen + HCl 61

b) Die Zugabe von Wasser 63

c) Bei HCl enthaltendem Amylalkohol 63

d) Methanol als Fließmittel mit anderen Säuren als HCl 63

2. Ketone 64

a) Vergleichende Zusammenstellung der Ergebnisse der Ketone + HCl - Variationen 64

b) Die bei der Zugabe von HCl und Wasser auftretenden Effekte 66

3. Über die Probleme der Äthylacetat enthaltenden Fließmittel 67

4. Nitromethan 68

5. Zu den Problemen der Äther + HCl-Fließmittel 68

6. Fließmittel die mit Natriumcitrat, Ammonchlorid, Oxalsäure gesättigt sind 7o

III. Über die Os - Trennungen 71

IV. Vorschläge zur Trennung der Platinmetalle 72

Seite

E. Zusammenfassung 73

F. Literaturverzeichnis 75

G. Anhang

Zusammenstellung der bisher veröffentlichten Ergebnisse zur Trennung der Platinmetalle 77

H. Literaturverzeichnis zum Anhang 96

Lebenslauf 98

# 1. Einleitung

Bis in die dreißiger Jahre war die Anwendung der Chromatographie auf die Trennung anorganischer Substanzen nur von untergeordneter Bedeutung. 1937 beginnen dann die zahlreichen Arbeiten von G.M. Schwab (1), der selbst wiederum durch - allerdings organischen - Arbeiten von Hesse (2) dazu angeregt wurde. Diese Untersuchungen zeigten, daß die chromatographischen Methoden auch bei anorganischen Stoffen, z.B. Platinmetallen, zu guten Ergebnissen führen können, und bald nimmt auch die Zahl der rein papierchromatographischen Trennungen anorganischer Substanzen - nachdem zuerst Flood (3) die $Al_2O_3$-Säulen von Schwab durch $Al_2O_3$-imprägniertes Papier ersetzte - sprunghaft zu (Lit. s. 4 a).

In den letzten Jahren ist nun die Papierchromatographie eine so gebräuchliche Arbeitsmethode geworden, daß statt Einzelarbeiten Sammelwerke und Lehrbücher zu nennen sind (4).

Obwohl heute schon über geschlossene Trennungsgänge gearbeitet wird, liegt das Hauptgewicht der papierchromatographischen Trennung noch immer auf der Grup-

penanalyse. Eine solche Gruppe die von Interesse, ist die Gruppe der Platinmetalle. Die Trennung auf dem klassischen Weg ist zwar gelöst, aber zeitraubend. Die Zusammenstellung der bisher veröffentlichten Ergebnisse zur papierchromatographischen Trennung der Platinmetalle befindet sich im Anhang dieser Arbeit. Aus ihr ist zu ersehen, daß eine völlige Trennung der Platinmetalle noch nicht geglückt ist, und daß außerdem bei den Untersuchungen meist Os und Ru nicht berücksichtigt wurden.

## 2. Problemstellung

Obwohl über die papierchromatographische Trennung der Platinmetalle bis heute viel gearbeitet worden ist, hat man noch kein Fließmittel, um alle sechs Elemente in einem Gang günstig zu trennen.

Die vorliegende Dissertation wird sich daher mit folgenden Problemen befassen.

a) Ein Teil der bisher vorliegenden Arbeiten wird kritisch untersucht. Die $R_F$-Werte von entsprechenden Arbeiten werden mit den hier erhaltenen verglichen und allgemeine Betrachtungen angeschlossen.

b) Zur eventuellen Trennung von allen Platinmetallen werden neue Versuchsreinen mit neuen Fließmitteln durchgeführt.

c) Die Bearbeitung von Nr. b macht eigene Untersuchung über Os notwendig, da in der Literatur für die Papierchromatographie des Osmiums oft Verbindungen angegeben sind, die sich für die Versuche hier als zu flüchtig oder instabil erweisen.

## 3. Experimenteller Teil

### A. Allgemeines

a) Geräte

Zur Trennung aller Platinmetalle wurden Versuchsreihen mit neuen Fließmitteln durchgeführt. Für die zahlreichen Untersuchungen ist die einfachste Methode, die aufsteigende, vorgezogen worden.

Abb. 1: Aufnahme einer Versuchsanordnung

b) Papier

Bei den Versuchen ist als Papier schnellsaugendes "Binzer 202" gegen Faserrichtung verwendet worden.

Ein Bogen 48 x 60 wird zur Größe 20 x 24 geteilt und

jedes Stück für einen Versuch verwendet.

Bei einigen Versuchen mit der Rundfiltermethode verwendete ich "Binzer 2o8".

c) Auftragen der Substanz

Abb. 2

Die Platinmetalle lagen als Lösungen bekannten Gehaltes vor. Ca. 3o$\mu$g der Chloride wurden mit einem Platindraht, der eine Öse hat (s. Abb. 2), aufgetragen.

d) Entwickler

Für den Nachweis von Platinmetallen auf dem Chromatogramm finden sich in der Literatur viele Angaben. Man kann, um Platin und Palladium nachzuweisen, verschiedene Reagenzien verwenden, z.B. $H_2S$, alkalische Jodlösung oder $SnCl_2$-Lösung usw; für Iridium findet sich kein besseres Reagenz als $Br_2$-Wasser. Nach meinen Versuchen sind Leukomalachitgrün oder Benzidin nicht günstiger. Für weitere Versuche ist daher $Br_2$-Wasser vorgezogen worden.

Für den Nachweis von Osmium und Ruthenium wird Thioharnstoff vorgeschlagen; aber die Reaktion braucht langes Erwärmen. $SnCl_2$ enthaltende Thioharnstoff-Lösung (5) reagiert schneller.

e) Temperatur

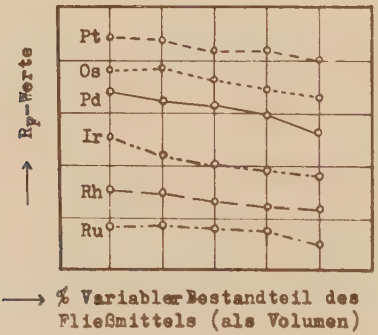
Über den Einfluß der Temperatur auf die Trennung wird in Abschnitt B b 7 gesprochen.

Bei den hier durchgeführten Versuchen ist die Temperatur möglichst auf $20^{0} \mp 3^{0}$ C konstant gehalten worden.

f) Graphische Darstellung der Ergebnisse

1. Bei der graphischen Darstellung der Resultate sind auf der Abzisse die Konzentrationen des variierten

Abb. 3

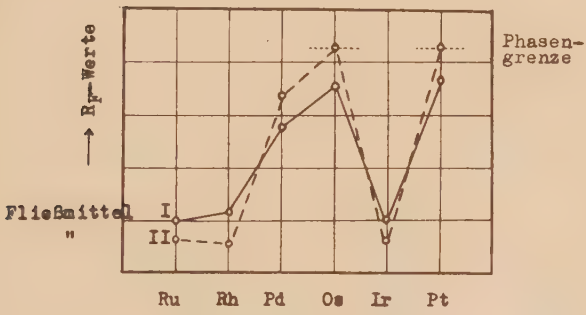



Bestandteils des Fließmittels und auf der Ordinate die $R_F$-Werte der einzelnen Platinmetalle aufgetragen worden.

Jeder Punkt zeigt ein Versuchsergebnis.

2. Um die $R_F$-Werte von mehreren Fließmitteln verschiedener Zusammensetzung aufzuzeichnen, ist folgende graphische Form gewählt worden.

Abb. 4

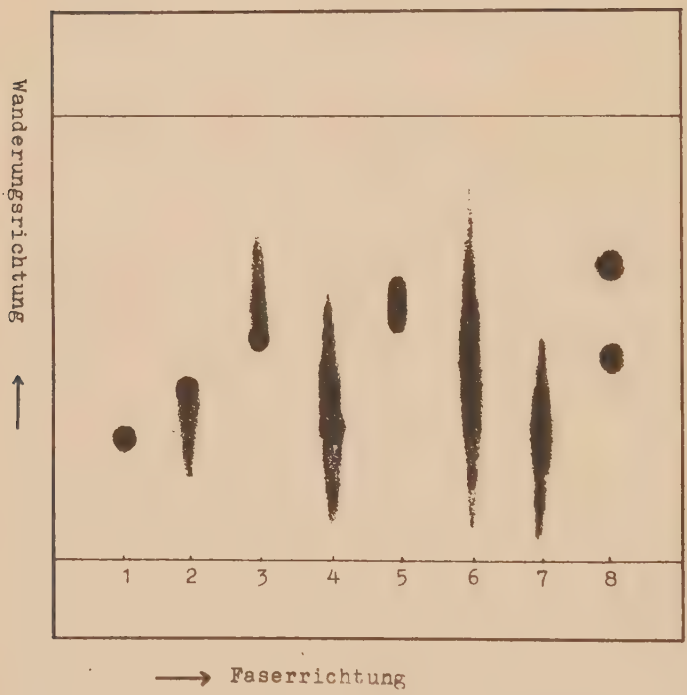



Auf der Abzisse sind die Platinmetalle und auf der Ordinate die $R_F$-Werte - abhängig von den entsprechenden Fließmitteln - aufgetragen.

Eigentlich dürften die Kurven nicht durchgezogen sein, denn die Verbindungslinien zwischen den einzelnen Platinmetallen haben keine reale Bedeutung. Trotzdem wurde diese Form gewählt, da sie sehr anschaulich ist.

g) Über die Ausdrücke, die für die Fleckenform gebraucht werden.

Abb. 5




1. rund
2. mit Schwanz (S)
3. hat Vorschleier (V)
4. mit Vorschleier und Schwanz (VS)
5. lang (L)
6.-7. verschmiert (T)
8. Doppelflecken (D)

Die Abkürzungen sind in den Zeichnungen an den einzelnen Messpunkten angegeben. (Nur 1. rund, wird nicht eigens angegeben.)

h) Fließmittel

Die Dichte der verwendeten Säuren betrug:

HCl : 1,19
$HNO_3$ : 1,4o

Die verwendeten organischen Fließmittel wurden vor Gebrauch destilliert.

B. Vergleich zwischen Literatur $R_F$-Werten und eigenen $R_F$-Werten von einigen Fließmitteln:

a) Meßergebnisse

Die $R_F$-Werte einiger Arbeiten, die trotz gleicher Fließmittel und gleicher Substanz unterschiedlich sind.

Tabelle 1

| Fließmittel | $R_F$-Werte | Ru | Rh | Pd | Os | Ir | Pt | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Methanol+ | Lit. (7) | - | o,37 | o,83 | - | - | o,83 | Aufsteig. |
| konz.HCl (7:3) | eig. Versuch | o,77; o,82 | o,78 | o,85 | - | o,85 | o,9o | " |
| Äthanol+ | Lit. (7) | - | o,13 | o,73 | - | - | o,76 | " |
| konz.HCl (7:3) | eig. Versuch | o,53 | o,45 | o,76 | - | o,65 | o,85 | " |
| Propanol+ | Lit. (7) | - | o,o6 | o,75 | - | - | o,76 | " |
| konz.HCl (7:3) | eig. Versuch | o,31 | o,32 | o,7o | - | o,4o | o,85 | " |
| n-Butanol+ | Lit. (6) | o,3o | o,3o | o,76 | o,93 | o,32 | o,88 | " |
| 3n HCl (gesätt.) | eig. Versuch | o,36 | o,36 | o,62 | - | o,38 | o,72 | " |
| Amylalkohol+ | Lit. (7) | - | o,o4 | o,55 | - | - | o,87 | " |
| konz.HCl (7:3) | eig. Versuch | o,18 | o,19 | o,54 | - | o,2o | o,78 | " |
| Aceton+ | Lit. (7) | - | o,16 | o,64 | - | - | o,87 | " |
| konz.HCl (7:3) | eig. Versuch | o,36 | o,23 | o,72 | - | o,25 | o,87 | " |
| Methyläthylketon+ | Lit. (7) | - | o,13 | o,58 | - | - | o,77 | " |
| konz.HCl (7:3) | eig. Versuch | o,22 | o,18 | o,67 | - | o,19 | o,85 | " |
| Aceton+$CH_3COOH$+ | Lit. (12) | o,51-o,83 | o,41-o,14 | o,9o-o,86 | o,86-o,94 | o,46-o,27 | o,81-o,76 | Rundfilt. |
| $H_2O$ (7:1:2) | eig. Versuch | - | o,35 | o,51 | - | o,63 | o,6o;o,79 | " |

b) Die Abhängigkeit der $R_F$-Werte

Die $R_F$-Werte sind abhängig von: (vergl. auch (7), (8)):

1. dem Fließmittel

Die $R_F$-Werte sind abhängig von der Zusammensetzung des Fließmittels. Davon ist jeder Versuch ein Beispiel.

2. der Papiersorte

Die Eigenschaften der Papiersorte ändern die Wanderungsgeschwindigkeit des Fließmittels, d.h. mit dem härteren oder dickeren Papier werden die Laufgeschwindigkeiten und die $R_F$-Werte kleiner.

Tabelle 2

Vergleich von $R_f$-Werten an den Papiersorten 3 m (mittelweich)und 388 h(hart),Gessner u.Kreuzig.(G.Zimmermann(8))

| Aminosäure | 3 m | 388 h | Aminosäure | 3 m | 388 h |
|---|---|---|---|---|---|
| Aufsteigend entwickelt mit Phenol. liquefact. | | | | | |
| Cystin | o,17 | o,12 | Tyrosin | o,48 | o,46 |
| Glycin | o,25 | o,18 | Glutaminsäure | o,26 | o,24 |
| Alanin | o,49 | o,48 | Asparaginsäure | o,17 | o,14 |
| Valin | o,71 | o,68 | Lysin | o,31 | o,21 |
| | | | Histidin | o,43 | o,31 |

Differenzen von derselben Größenordnung findet auch M. Shibata (7) mit japanischen Papieren und anorganischen Kationen.

Wegen der Unterschiede in der Wanderungsgeschwindigkeit sind die $R_F$-Werte auch von der Papierfaserrichtung abhängig.

3. der Art der chromatographischen Methode

Die $R_F$-Werte sind auch davon abhängig ob man ab- oder aufsteigende bzw. Rundfilter-Methode verwendet.

Hier ergaben sich mit dem Fließmittel (mit 3 n HCl gesätt. n-Butanol) folgende Ergebnisse: (Tab. 3)

Tabelle 3

| Mit der Rundfilter-Methode | | | Mit der aufsteigenden Methode | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Abstand - Startp. - Fließm.-front | $R_F$-Werte Ru | Pd | Abstand - Startp. - Fließm.-front | $R_F$-Werte Ru | Pd |
| 1 | o,25 | o,7o | 1 | o,1o | o,3o |
| 5 | o,37 | o,75 | 5 | o,14 | o,52 |
| 1o | o,4o | o,81 | 1o | o,2o | o,65 |

4. dem Abstand von der Steighöhe des Fließmittels

Beispiel 1: siehe Tabelle 3

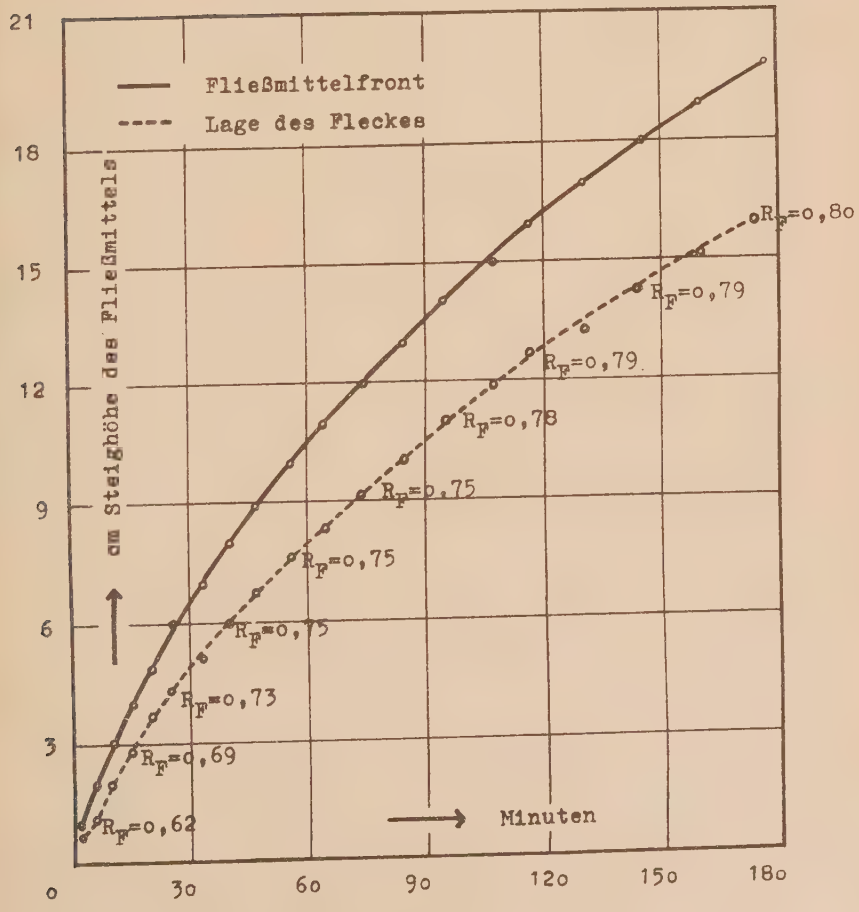
Beispiel 2:

Die folgenden Kurven zeigen die $R_F$-Werte und Wanderungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Abstand Startpunkt-Fließmittelfront. Auf der Abzisse ist die Gesamtlaufzeit in Minuten und auf der Ordinate der Abstand vom Startpunkt gezeigt.

Abb. 6: Die Abhängigkeit der $R_F$-Werte von der Steighöhe des Fließmittels

Fließmittel: destilliertes Wasser

Substanz : Pd



5. dem Abstand vom Startpunkt zur Fließmitteloberfläche

Am Anfang wird das Fließmittel immer schneller aufgesaugt. z.B.

Tabelle 4

| Durchlauf cm vom Anfang | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Durchlaufzeit Min. | 2 | 4 | 4,5 | 5 | 5,5 | 6 | 6,5 |
| Gesamt Durchlaufzeit vom Anfang | 2 | 6 | 1o,5 | 15,5 | 21 | 27 | 33,5 |

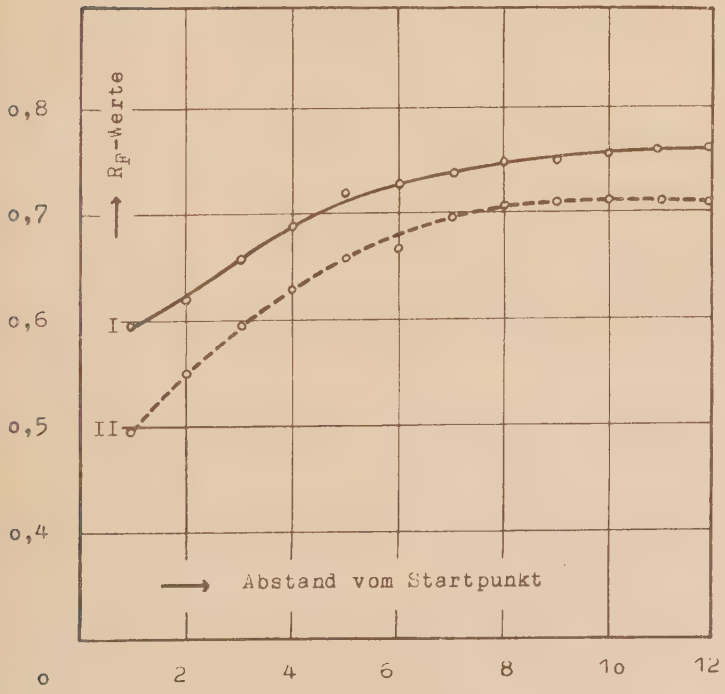
| Durchlauf cm vom Anfang | 8 | 9 | 1o | 11 | 12 | 13 | 14 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Durchlaufzeit Min. | 7 | 7,5 | 8 | 9 | 1o | 1o,5 | 11 |
| Gesamt Durchlaufzeit vom Anfang | 4o,5 | 48 | 56 | 64 | 74 | 84,5 | 95,5 |

| Durchlauf cm vom Anfang | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 2o |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Durchlaufzeit Min. | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 |
| Gesamt Durchlaufzeit vom Anfang | 1o7,5 | 12o,5 | 135,5 | 15o,5 | 166,5 | 183,5 |

Wenn die Abstände Startpunkt-Fließmitteloberfläche sehr verschieden sind, wird das Fließmittel von den Start-

punkten mit unterschiedlicher Wanderungsgeschwindigkeit weiterlaufen. Dadurch werden jedoch die zu vergleichenden $R_F$-Werte ebenfalls verschieden. Abb. 7 zeigt die hier durchgeführten Versuche, bei denen die Differenz der Abstände Startpunkt-Fließmitteloberfläche 11 cm ist. (I hat den Abstand 3 cm, II 14 cm)

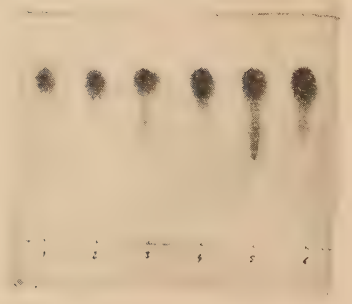
Abb. 7: $R_F$-Wert-Abhängigkeit vom Abstand Startpunkt-Fließmitteloberfläche



6. der Konzentration der Substanz

Abb. 8 zeigt von links nach rechts zunehmende Konzentrationen von Platin. Man sieht, daß die Abstände von der oberen Front der Flecken zur Fließmittelfront gleich sind; aber mit den zunehmenden Konzentrationen sind die Flecken verbreitert und nach unten gezogen.

Abb. 8



Natürlich sind die $R_F$-Werte von diesen entsprechenden Flecken unterschiedlich.

7. der Temperatur

In der Kälte (Wärme) wandert das Fließmittel auf dem Papier langsamer (schneller). (Abb. 9) Mit der Tempera-

Abb. 9

wärmere Seite kältere Seite

turänderung wird auch die Viskosität und die Zusammensetzung des Fließmittels - besonders in der Gasphase - sich ändern.

Von A.S. Kember und A. Wells (11) ist der Bereich von 17° - 30° C untersucht und festgestellt worden, daß bei niedrigen Temperaturen Platin diffuse Zonen und Doppelzonen bildet, und daß die schmalsten Flecken bei 25° C erhalten werden.

8. der Meßmethode

Die Flecken sind bei ab- und aufsteigender Methoden meistens nicht kreisrund, sondern elliptisch oder gezogen oder haben ganz ausgefallene Formen und machen daher bei der sogenannten Schwerpunktsbestimmung Schwierigkeiten (Abschnitt 5 A g). Die Meßgenauigkeit bei der Ringchromatographie ist wegen der schmalen Zonen größer als die der anderen Methoden. [C. Zimmermann (8), G. Zimmermann und K. Nehring (9), Th. Bersin und A. Müller (10).]

Darüber wird später nochmals gesprochen werden.

G. Zimmermann (8) gibt die Abhängigkeit der $R_F$-Werte von verschiedenen Faktoren durch die folgende Formel an:

$$R_F = f\ (EP,\ v,\ T)$$

EP: Entwicklungsphase (hier Fließmittel);
v : Geschwindigkeit des Entwicklungsprozesses (hier Wanderungsgeschwindigkeit);
T : Temperatur.

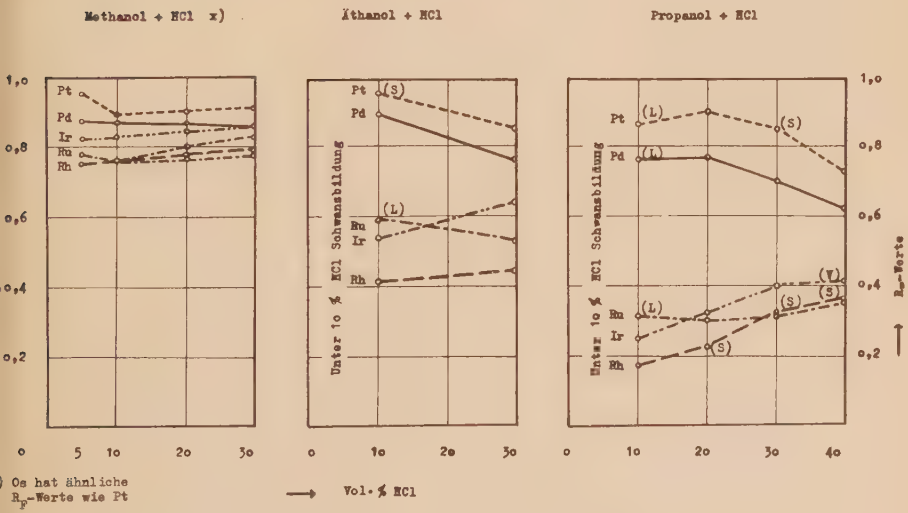
Die hier durchgeführten Versuche (Abschnitt B) kommen zum gleichen Ergebnis, wenn man ergänzt, daß v abhängig ist von der Papiersorte, der Art der chromatographischen Methode und dem Abstand vom Startpunkt.

C. Spezielle Versuche zur Trennung der Platinmetalle mit verschiedenen Fließmitteln:

1. Alkohole:

Als Fließmittel wurden zuerst verschiedene Alkohol + HCl - Variationen versucht. Abb. 1o zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchungen.

Abb. 1o: $R_F$-Werte der Platinmetalle mit Alkohol+HCl als Fließmittel




x) Os hat ähnliche $R_F$-Werte wie Pt

a) Methanol

Methanol ist mit HCl variiert worden (Abb. 1o). Die $R_F$-Werte besitzen einen geringeren Unterschied.

b) Äthanol

Bei den Konzentrationen von weniger als 1o % HCl erscheinen die Schwanzbildungen. Das beste Ergebnis zeigte sich mit 3o % HCl enthaltendem Alkohol:
Ru o,53; Rh o,45; Pd o,76; Ir o,65; Pt o,85.

Diese Versuche sind mit der Rundfilterchromatographie wiederholt worden; aber die $R_F$-Werte liegen hier nicht genügend weit auseinander.

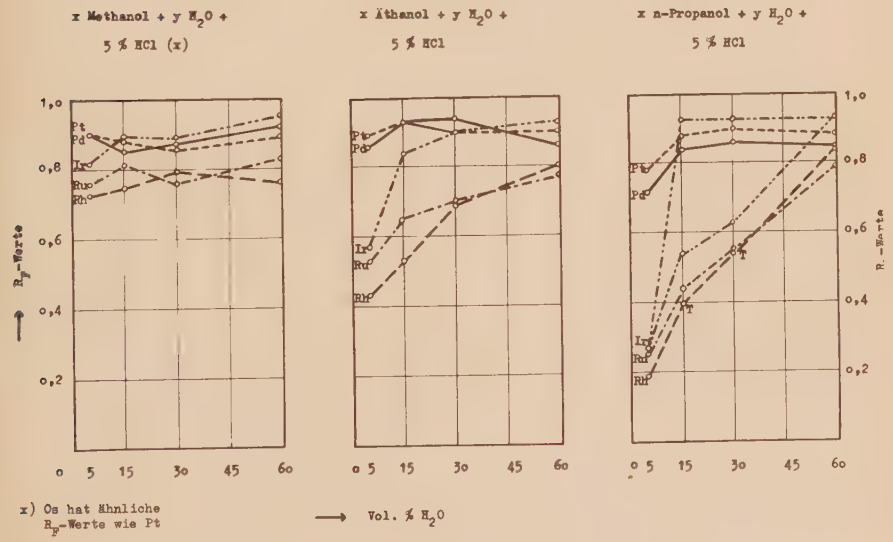
c) Propanol

Wie bei b) erscheinen bei den geringeren HCl-Konzentrationen Schwanzbildungen und bei höheren HCl-Konzentrationen sind die $R_F$-Werte von Ru, Rh, Ir praktisch gleich und Rh läuft geschwänzt.

d) Zugabe von $H_2O$ zu alkoholischen Lösungen

Mit der Zugabe von $H_2O$ bei konstanter HCl-Konzentration (5 % konz. HCl) zu alkoholischen Lösungen ziehen sich die $R_F$-Werte aller Platinmetalle zusammen. Es findet keine Trennung statt.

Abb. 11




x) Os hat ähnliche $R_F$-Werte wie Pt

e) Vergleich von Propanol + $HNO_3$- und Propanol + HCl - Variationen

Tabelle 5

| | von Propanol-$HNO_3$-Variationen $R_F$-Werte | | | von Propanol-HCl-Variationen $R_F$-Werte | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1o % $HNO_3$ | 2o % $HNO_3$ | 3o % $HNO_3$ | 1o % HCl | 2o % HCl | 3o % HCl |
| Ru | o (V) | o (V) | o,26 | o,31(L) | o,3o | o,31 |
| Rh | o (V) | o (V) | o,25 | o,17 | o,22(S) | o,32(S) |
| Pd | o,6ox) | o,61 | o,7o(L) | o,76 | o,77 | o,7o |
| Os | o,72 | o,68(L) | o,74(L) | - | - | - |
| Ir | o (V) | o (V) | o,25(V) | o,25 | o,32 | o,4o |
| Pt | o,72 | o,7o(L) | o,73(L) | o,86(L) | o,9o | o,85 |

Das Zeichen x) bedeutet, daß der Schwanz bis zum Startpunkt reicht.

Bei kleineren Konzentrationen von $HNO_3$ bleiben Ru, Rh und Ir am Startpunkt und bilden Schleier.

Bei 3o % konz. $HNO_3$ haben Ru, Rh, Ir ähnliche und Pd, Pt, Os nicht genug unterschiedliche $R_F$-Werte.

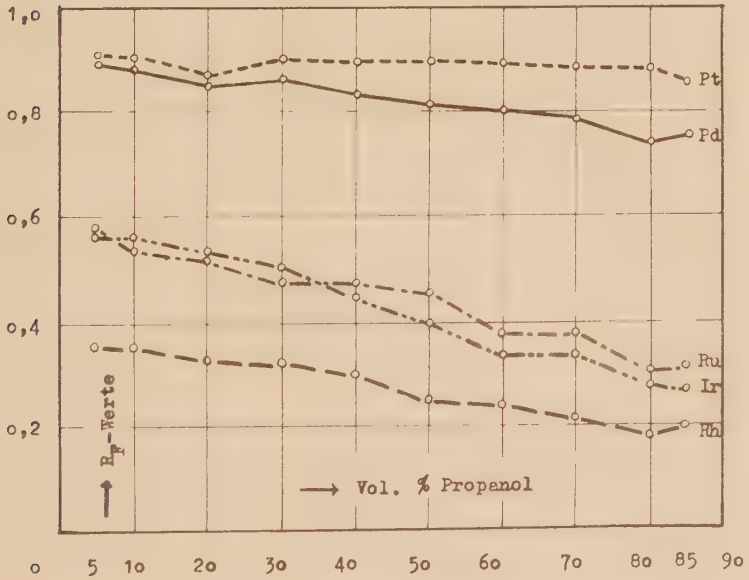
f) Äthanol + Propanol - Variationen bei konstanter HCl-Konzentration

1. 1o % HCl

Es wurde versucht, mit der Zugabe des Äthanols zur Propanol + HCl - Lösung Ru, Rh, Ir besser zu trennen.

Bei konstant 1o % (konz.) HCl zeigt folgende Abb. 12 die Ergebnisse der Propanol + Äthanol - Variationen.

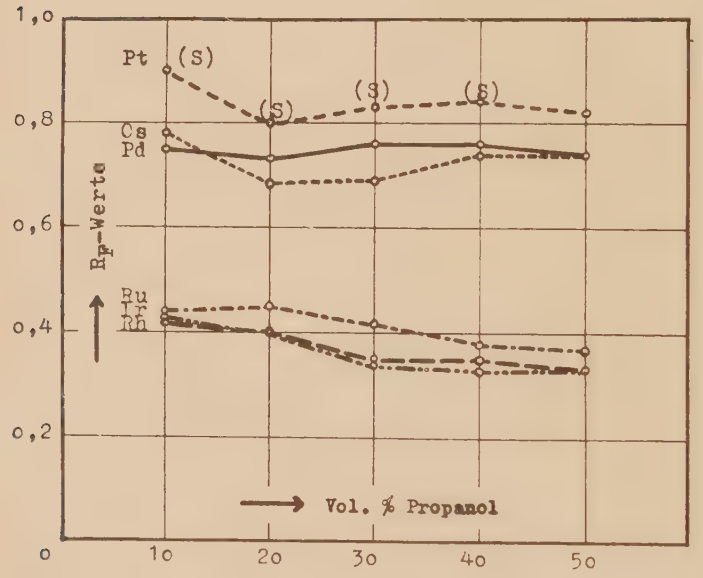
Abb. 12: 1o % HCl (konz.) + Propanol + Äthanol - Variationen




Bei 5o Propanol + 4o Äthanol + 1o HCl liegt das beste Ergebnis. Mit diesem Fließmittel sind die Versuche mit der Rundchromatographie wiederholt worden. Trotz der schmalen Zonen ist auch hier keine gute Trennung erhalten worden.

2. 3o % HCl

Abb. 13: 3o % HCl (konz.)+Propanol + Äthanol - Variationen



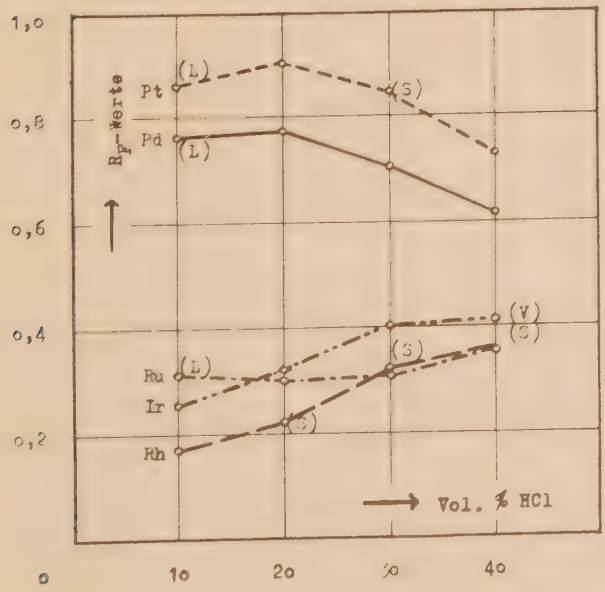

Obwohl bei 3o % HCl Pt und Pd unterschiedlichere $R_F$-Werte haben, ist das Ergebnis, wegen der Schwanzbildung von

Pt, in Wirklichkeit schlechter als aus Abb. 13 hervorgeht. Bei 1o % HCl ist Rh von den anderen Elementen getrennt (Abb. 12), bei der höheren HCl-Konzentration (Abb. 13) wandert Rh und Ir zusammen.

g) Amylalkohol

Bei den Amylalkohol + HCl - Variationen sind die Flekken nicht kreisrund oder elliptisch, sondern haben Schwanzbildung, Schleier oder sind verschmiert.

Abb. 14: x Amylalkohol + y HCl

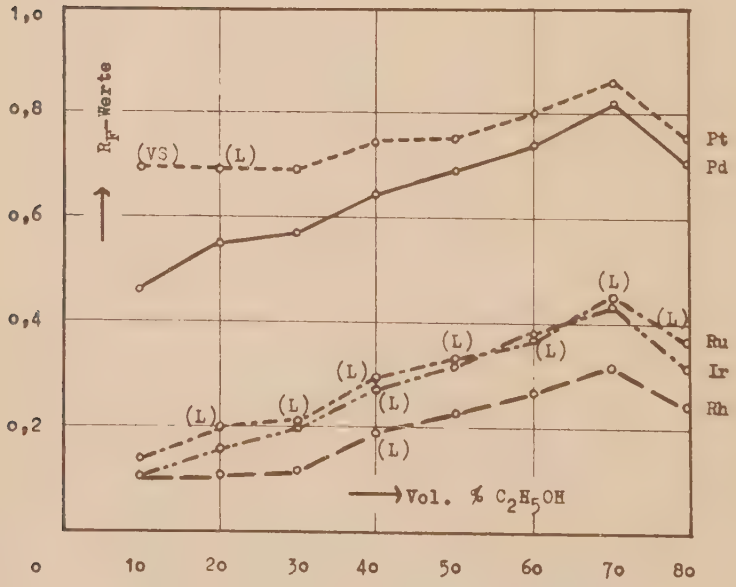


h) Amylalkohol + Äthanol bei konst. HCl

Wegen der gezogenen Form und um die $R_F$-Werte von Rh und Ru auseinander zu trennen, ist die Zugabe von Äthylalkohol versucht worden.

Außer bei Ru sind die Flecken dadurch wieder kreisrund geworden; aber die $R_F$-Werte sind zu zwei Gruppen zusammengezogen.

Abb. 15: x Amylalkonol + y Äthanol + 1o HCl



i) Methanol mit verschiedenen Säuren

Es ist versucht worden, im Fließmittel bei konstanten HCl-, $HClO_4$-, HCOOH-Konzentrationen das Verhältnis von Methanol + $H_2O$ zu variieren.

Tabelle 6

| | bei 5% HCl Variationen von Methanol + $H_2O$ | | | bei 5% $HClO_4$ Variationen von Methanol + $H_2O$ | | | bei 5% HCOOH Variationen von Methanol + $H_2O$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Die $R_F$-Werte von | | | | | | | | |
| | 5 % $H_2O$ | 15 % $H_2O$ | 30 % $H_2O$ | 5 % $H_2O$ | 15 % $H_2O$ | 30 % $H_2O$ | 5 % $H_2O$ | 15 % $H_2O$ | 30 % $H_2O$ |
| Ru | 0,75 | 0,81 | 0,76 | 0,71 | 0,75 | 0,78 | 0,75 x) | 0,78 (S) | 0,79 (S) |
| Rh | 0,72 | 0,74 | 0,79 | 0,69 x) | 0,69; o | o; 0,70; 0,82 | 0,59 x) | 0,63 (S) | 0,74 (S) |
| Pd | 0,90 | 0,85 | 0,87 | 0,71 x) | 0,82 | 0,78 x) | 0,81; 0,64 x) | 0,83; 0,72 (S) | 0,83 (S) |
| Ir | 0,81 | 0,89 | 0,89 | - | - | - | 0,81 (S) | 0,86 (S) | 0,90 (S) |
| Pt | 0,90 | 0,88 | 0,85 | 0,81 | 0,87 | 0,81; 0,93 | 0,68 (S) | 0,78 (S) | 0,86 (S) |

x) Das bedeutet, daß der Schwanz bis zum Startpunkt reicht.

Bei konst. $HClO_4$ und HCOOH erscheinen Schwanzbildungen oder gezogene Flecken (je 5 %).

## 2. Eisessig

### a) $CH_3COOH$ und $CH_3COOH$ + 5 % HCl

Reiner und 5 % HCl enthaltender Eisessig als Fließmittel. Alle Platinmetalle bleiben am Startpunkt. Deswegen verwendete ich bei anderen Fließmitteln Eisessig als "Bremsmittel". Die Ergebnisse der $CH_3COOH$ + $H_2O$ - Variationen bei konst. 5 % Konz. HCl zeigt die folgende Tab. 7.

Tabelle 7

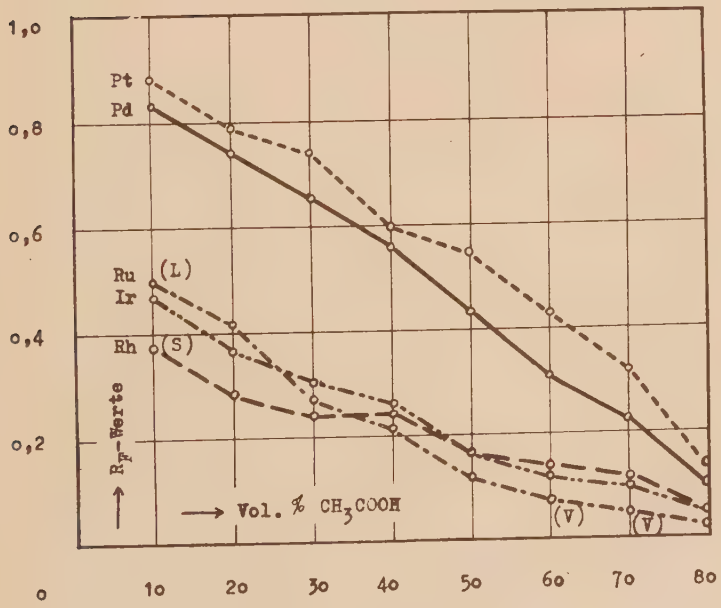
| Variationen von $CH_3COOH$ + $H_2O$ bei 5 % konst. HCl | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $CH_3COOH$ + $H_2O$ + HCl (90:5:5) | $CH_3COOH$ + $H_2O$ + HCl (80:15:5) | $CH_3COOH$ + $H_2O$ + HCl (70:25:5) | $CH_3COOH$ + $H_2O$ + HCl (60:35:5) | $CH_3COOH$ + $H_2O$ + HCl (50:45:5) |
| Ru | o | o,o3-o,15 | o,19-o,46 x) | o,42-o,75 x) | o,6o-o,87 x) |
| Rh | o,o9 xx) | o,12-o,29 | o,37-o,55 | o,54-o,71 xx) | o,67-o,82 xx) |
| Pd | o,o3-o,16 | o,17-o,36 x) | o,45-o,58 | o,62-o,75 | o,71-o,84 |
| Ir | o,o4-o,14 | o,12-o,33 | o,44-o,57 | o,6o-o,69; o,72-o,81 | o,7o-o,78; o,81-o,91 |
| Pt | o,o3-o,24 x) | o,19-o,4o x) | o,45-o,65 x) | o,57-o,79 x) | o,76-o,89 (S) |

Das Zeichen xx) bedeutet, daß der Schwanz bis zum Startpunkt reicht und besonders die Flecken, die das Zeichen x) haben, sind sehr lang gezogen und deswegen für die Trennung nicht günstig.

b) $CH_3COOH + C_2H_5OH$ + 1o % HCl

Um Schwanzbildung zu verhindern wird $C_2H_5OH$ zugegeben und bei konstanter (1o %) HCl-Konzentration $C_2H_5OH$ + $CH_3COOH$ variiert.

Abb. 16: x $CH_3COOH$ + y $C_2H_5OH$ + 1o % HCl

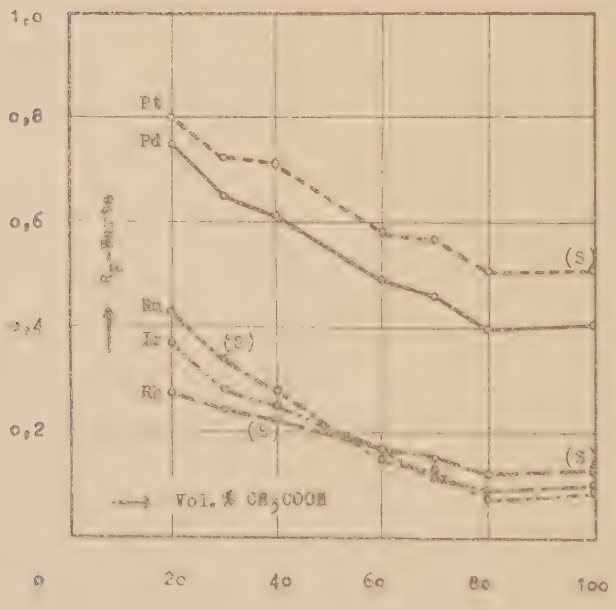



Mit der Zugabe von $C_2H_5OH$ sind die Metalle in zwei Gruppen geteilt. In der ersten Gruppe befinden sich Pd, Pt.

In der zweiten Gruppe haben Ru, Ir nicht genug unterschiedliche $R_F$-Werte. Mit der Zugabe von $CH_3COOH$ ziehen sich die $R_F$-Werte zusammen, d.h. es gibt keine Trennung.

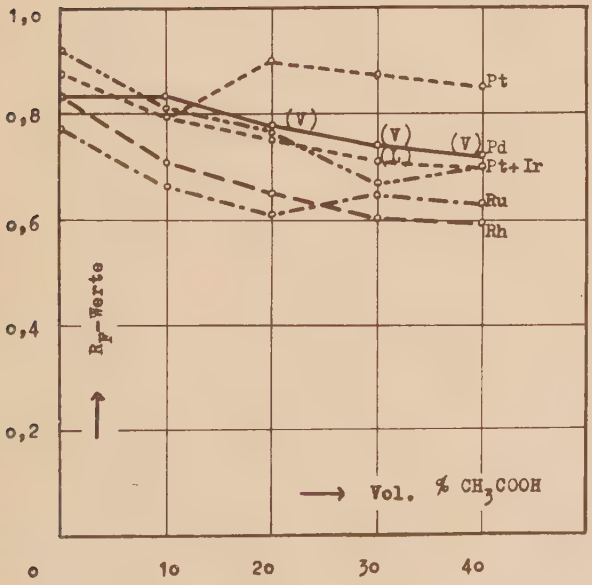
c) Zugabe von Eisessig zu einigen schon früher aufgeführten alkoholischen Fließmitteln.

Abb. 17: 8o Äthanol + 1o Propanol + 1o HCl + x $CH_3COOH$



Durch Zugabe von $CH_3COOH$ zu den Fließmitteln 8o Äthanol+ 1o Propanol + 1o HCl und 35 Propanol + 6o $H_2O$ + 5 HCl werden keine positiven Ergebnisse erzielt.

Abb. 18: 35 Propanol + 6o $H_2O$ + 5 HCl + x $CH_3COOH$



## 3. Aceton

a) und b) Aceton + HCl, Aceton + $H_2O$ + HCl

Bei den als Fließmitteln verwendeten Aceton + HCl - Variationen und auch bei den Aceton + $H_2O$ - Variationen (mit 5 % konst. HCl) erscheinen Doppelflecken (Abb. 19 und 2o). Bei Zugabe von $H_2O$ verschwindet die Erscheinung, aber gleichzeitig ziehen die $R_F$-Werte zusammen.

Abb. 19: x Aceton + y HCl

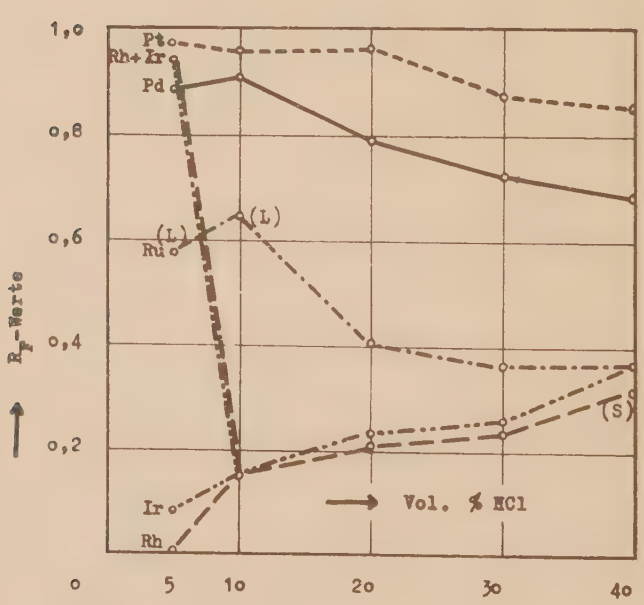
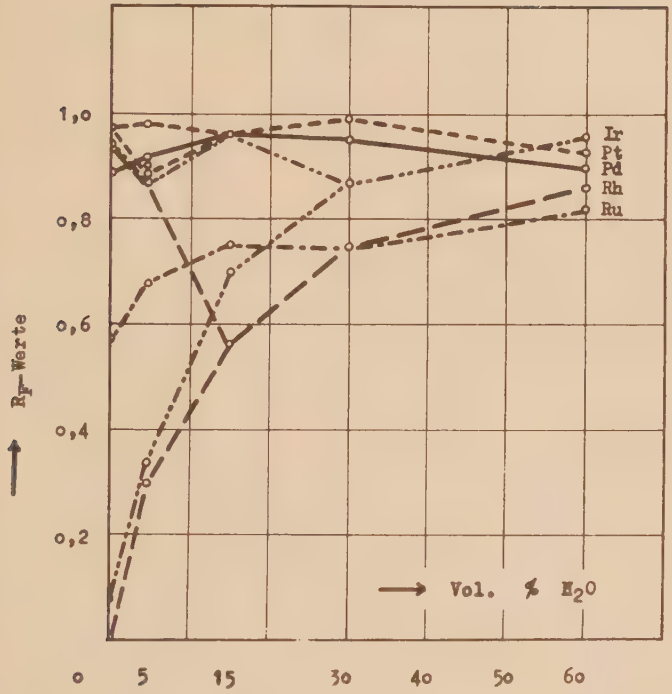


Abb. 2o: x Aceton + y $H_2O$ + 5 HCl

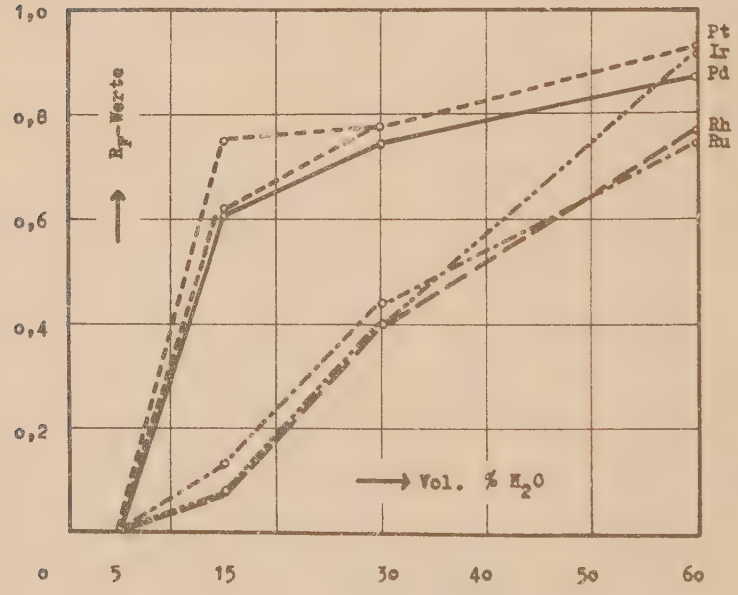



Es kann sein, daß die Platinmetalle teilweise reduziert werden und wegen verschiedener Wertigkeiten mit verschiedener Geschwindigkeit wandern (siehe auch Abb. 19 Ir und Rh).

c) Aceton + $HClO_4$

Als dritte Säure wurde außer HCl und $CH_3COOH$ der Einfluß von $HClO_4$ untersucht.

Abb. 21: x Aceton + 5 % $HClO_4$ + y $H_2O$




Bei den höheren Konzentrationen von $H_2O$ treten keine Doppelflecken auf, aber es wird keine Trennung erreicht.

4. Acetylaceton

a) Reines Acetylaceton

Reines Acetylaceton wurde als Fließmittel versucht, aber damit bleiben alle Platinmetalle am Startpunkt.

b) Aceton + Acetylaceton - Variationen (mit konst. 1o % HCl)

Bei diesen Versuchen haben Aceton und Acetylaceton auf dem Papier zwei Phasen gebildet und die Platinmetalle sind bis zu dieser entsprechenden Grenze gewandert.

c) Acetylaceton + Äthanol + HCl (6o:3o:1o)

Auch hier findet man das gleiche Ergebnis: es tritt Phasentrennung ein. Die Phasengrenze liegt bei $R_F$ = o,69 und alle Platinmetalle haben den gleichen $R_F$-Wert von o,69.

5. Methyläthylketon

a) Methyläthylketon + HCl - Variationen

Bei niedrigen Konzentrationen von HCl bildet Pt Doppelflecken. Pd ist von allen anderen getrennt. Die Gruppe: Ru, Rh und Ir wandert mit fast gleichem $R_F$-Werte.

b) Methyläthylketon + $H_2O$ - Variationen mit konst. 5% HCl

Hier bildet das Fließmittel auf dem Chromatogramm zwei Phasen, eine organische und eine anorganische. Teilweise wandern die Platinmetalle bis zu dieser Phasengrenze (x).

Tabelle 8

Methyläthylketon + HCl + $H_2O$

90 : 5 : 5

Ru . . . 0,16 (L)

Rh . . . 0,06; 0,46 (x)

Pd . . . 0,51 (V)

Ir . . . 0,06; 0,46 (x)

Pt . . . 0,46 (x) (V)

Phasengrenze:

$R_F$ = 0,46

Methyläthylketon + HCl + $H_2O$

85 : 5 : 10

Ru . . . 0,40 (L)

Rh . . . 0,13; 0,70 (x)

Pd . . . 0,70 (x) (V)

Ir . . . 0,18; 0,70 (x)

Pt . . . 0,70 (x) (V)

Phasengrenze:

$R_F$ = 0,70

Methyläthylketon + HCl + $H_2O$

80 : 5 : 15

Ru . . . 0,44

Rh . . . 0,25

Pd . . . 0,70 (x) (S); 0,99 (S)

Ir . . . 0,29

Pt . . . 0,69 (x)

Phasengrenze:

$R_F$ = 0,70

6. Methyl-i-propylketon + HCl- und Methyl-i-butyl-keton + HCl - Variationen

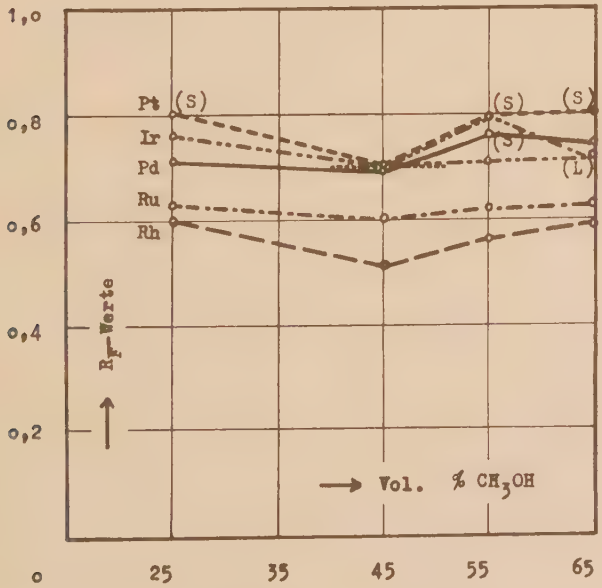
Bei den Versuchen erscheinen Doppelflecken (wie bei anderen Ketonen). Pt und Pd sind zu trennen, Ru, Rh, Ir bleiben zusammen.

7. Nitromethan + Alkohole + konst. HCl

a) Methanol + Nitromethan - Variationen bei konst. 15% HCl

Abb. 22 zeigt die Ergebnisse:

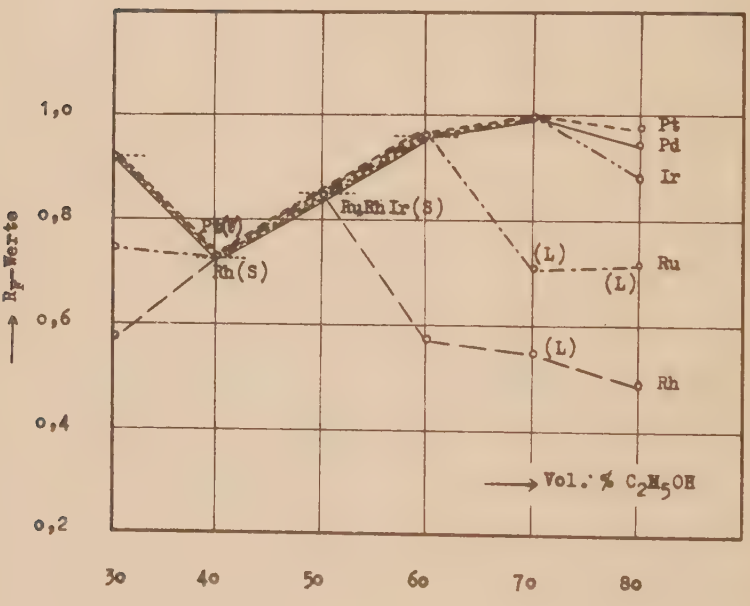
Abb. 22: x Nitromethan + y Methanol + 15 % HCl




Bei der Herstellung der Mischung 60:25:15 traten zwei Phasen auf. Zur Trennung wurde die leichtere Phase benutzt. Der betreffende Punkt in Abb. 22 wird daher nur ein angenäherter Wert sein.

b) Nitromethan + Äthanol bei konst. 1o % HCl

Abb. 23: x Nitromethan + y Äthanol + 1o HCl




Das beste Ergebnis der Nitromethan-Variationen mit Äthanol ist bei 8o Äthanol + 1o Nitromethan + 1o HCl. Ru, Rh, Ir sind voneinander und von Pt, Pd zu trennen.

| | |
|---|---|
| Ru . . . o,72 (L) | Ir . . . o,88 |
| Rh . . . o,49 | Pt . . . o,97 |
| Pd . . . o,95 | |

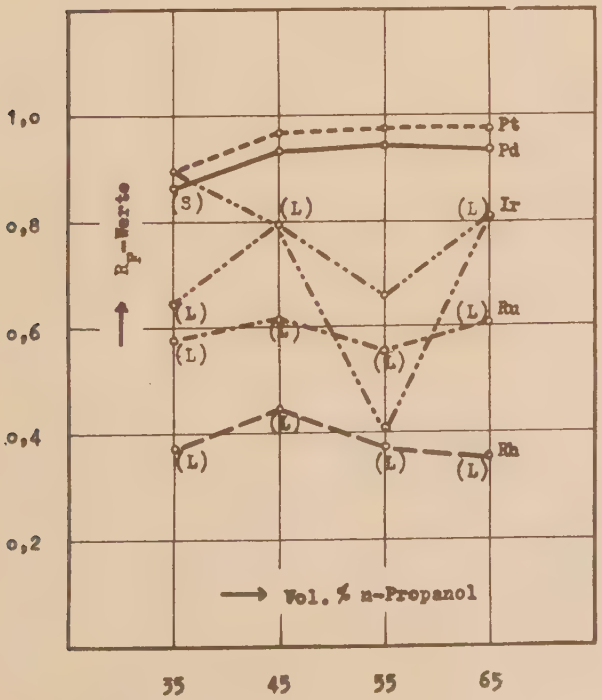
Ein Nachteil: Ru bildet lange Flecken.

Bei geringeren Äthanol - Konzentrationen erscheinen zwei Phasen auf dem Chromatographiepapier und alle Platinmetalle wandern bis zur Phasengrenze.

c) Nitromethan + Propanol bei konst. HCl

Folgende Abb. 24 zeigt die Ergebnisse von Propanol + Nitromethan - Variationen bei 15 % konst. HCl.

Abb. 24: x Nitromethan + y n-Propanol + 15 HCl



Die Länge der Flecken zeigt folgende Tabelle 9:

Tabelle 9

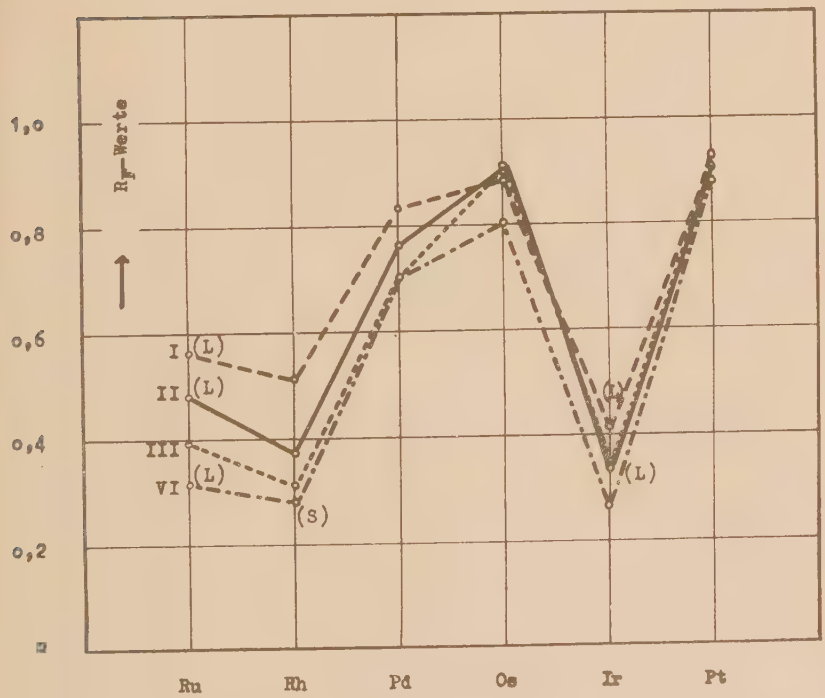
| Variationen von Nitromethan + Propanol bei 15 % HCl | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 5o $CH_3NO_2$+ 35 $C_3H_7OH$+ 15 HCl | 4o $CH_3NO_2$+ 45 $C_3H_7OH$+ 15 HCl | 3o $CH_3NO_2$+ 55 $C_3H_7OH$+ 15 HCl | 2o $CH_3NO_2$+ 65 $C_3H_7OH$+ 15 HCl | 1o $CH_3NO_2$+ 75 $C_3H_7OH$+ 15 HCl |
| Ru | o,42-o,71 | o,47-o,78 | o,43-o,7o | o,44-o,75 | o,22-o,65 |
| Rh | o,23-o,52 | o,31-o,6o | o,22-o,55 | o,3o-o,43 | o,19-o,5o |
| Pd | o,8o-o,91 (S) | o,9o-1,o | o,9o-1,o | o,87-o,98 | o,88-o,98 |
| Ir | o,49-o,8o o,87-o,93 | o,6o-o,97 | o,34-o,47 o,56-o,78 | o,55-o,99 | o,25-o,93 |
| Pt | o,88-o,91 o,95-1,o | o,93-1,o | o,93-1,o (S) | o,91-1,o | o,9o-1,o |

d) Vergleich von verschiedenen Alkoholen bei konst. Nitromethan- und konst. HCl - Konzentration

Um die langen Flecken der vorigen Versuche in runde umzuwandeln, wurden folgende Variationen durchgeführt:

Abb. 25

20 % Nitromethan + 30 % HCl + 50 % Äthanol ( ——— )
" " + " " + " n-Propanol ( ——— )
" " + " " + " iso- " ( —.—. )
" " + " " + " Aceton ( ------ )




Die Versuche zeigen günstigere Fleckenform. Die fast zusammenliegenden Gruppen Ru, Rh, Ir und Pd, Os, Pt bleiben erhalten.

## 8. Äther

### I. Dioxan

a) Reines Dioxan

Alle Platinmetalle bleiben mit diesem Fließmittel am Startpunkt.

b) Dioxan + HCl - Variationen

Bei kleineren Konzentrationen von HCl erscheinen Schwanzbildungen, bei Zugabe von HCl wandern alle außer Rh bis zur Fließmittelfront. Z.B. mit 3o % HCl enthaltendem Dioxan hat Rh den $R_F$-Wert o,75. Bei kleineren Zugaben von $H_2O$ bleiben die Schwänze, bei größeren $H_2O$-Konzentrationen laufen alle Platinmetalle bis zur Front.

c) Äthanol + Dioxan bei konst. HCl

Zu Verhinderung der Schwanzbildung wird bei konst. 1o % HCl Äthanol + Dioxan variiert.

Bei den kleineren Konzentrationen von Äthanol (1o %) haben alle Platinmetalle $R_F$-Werte zwischen o,2o - o,25. Bei höheren Konz. von Äthanol haben alle außer Rh gleiche $R_F$-Werte: z.B.

3o Dioxan + 6o Äthanol + 1o HCl

Ru . . . o,98

Rh . . . o,63

Pd . . . o,98

Ir . . . o,98

Pt . . . o,98

2o Dioxan + 7o Äthanol + 1o HCl

Ru . . . o,98

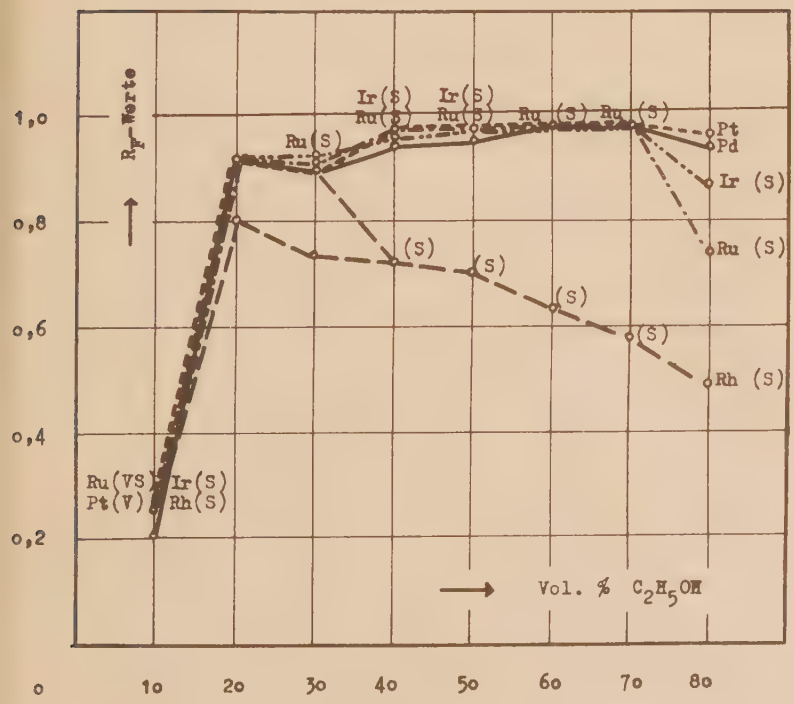
Rh . . . o,58

Pd . . . o,98

Ir . . . o,98

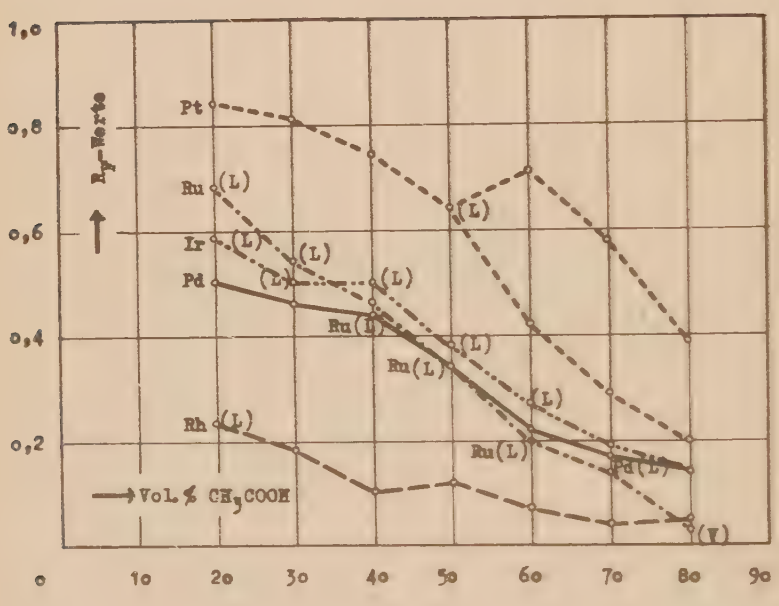
Pt . . . o,98

Abb. 26: Äthanol + Dioxan bei 1o % HCl



d) Dioxan + $CH_3COOH$ bei konst. 1o % HCl

Abb. 27




Mit der Zugabe von $CH_3COOH$ ziehen sich die $R_F$-Werte zusammen, d.h. es gibt keine Trennung.

II. Tetrahydrofuran

a) Tetrahydrofuran + HCl

Nur bei 15 - 3o % HCl trennt sich Rh von den anderen (Tab. 1o).

Tabelle 1o

85 % Tetrahydrofuran + 15 % HCl

Ru . . . o,95
Rh . . . o,59
Pd . . . o,95
Ir . . . o,98
Pt . . . o,98

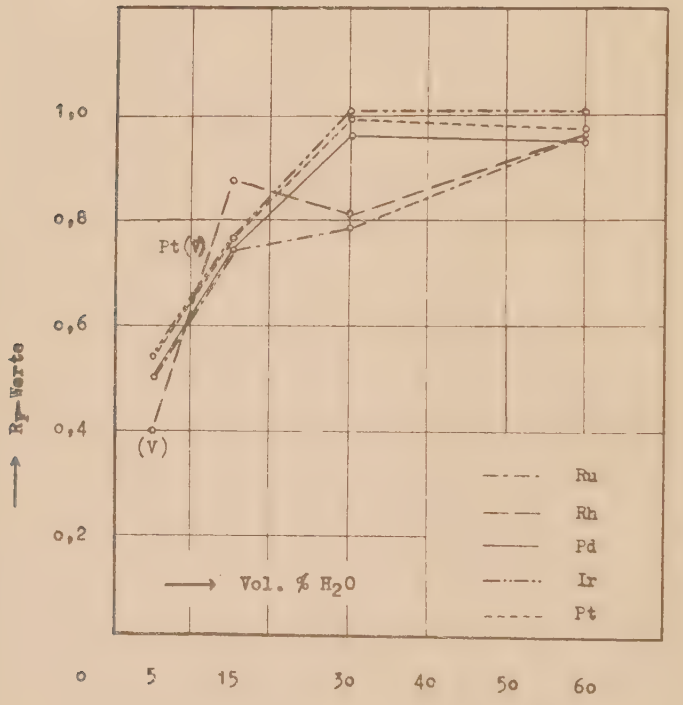
7o % Tetrahydrofuran + 3o % HCl

Ru . . . o,8o
Rh . . . o,46
Pd . . . o,87
Ir . . . o,99
Pt . . . o,95

b) Zugabe von $H_2O$ zu Tetrahydrofuran bei konst. HCl

Folgende Abb. zeigt die Ergebnisse bei konst. 5 % HCl.

Abb. 28: x Tetrahydrofuran + y $H_2O$ + 5 HCl




III. Monomethylglykol (Cellosolve)

Monomethylglykol ist ohne $H_2O$ mit HCl und mit $H_2O$ bei konst. 5 % HCl untersucht worden. Bei jeder Mischung mit $H_2O$ bleibt Rh zurück. Es hat $R_F$-Werte um o,82 und alle an-

deren Platinmetalle haben $R_F$-Werte zwischen o,9o - 1.oo.

Auch bei 5, 15, 3o, 4o % HCl enthaltendem Monomethylglykol (ohne Wasser) wurden ähnliche Ergebnisse beobachtet.

9. Äthylacetat

a) u. b) Äthylacetat wurde rein und in Mischung mit 1o - 3o % $CH_3COOH$ als Fließmittel untersucht. Alle Platinmetalle sind am Startpunkt geblieben, Os und Pt haben Vorschleier.

c) Bei Zugabe von 1o % $C_2H_5OH$ zu Äthylacetat keine Veränderung.

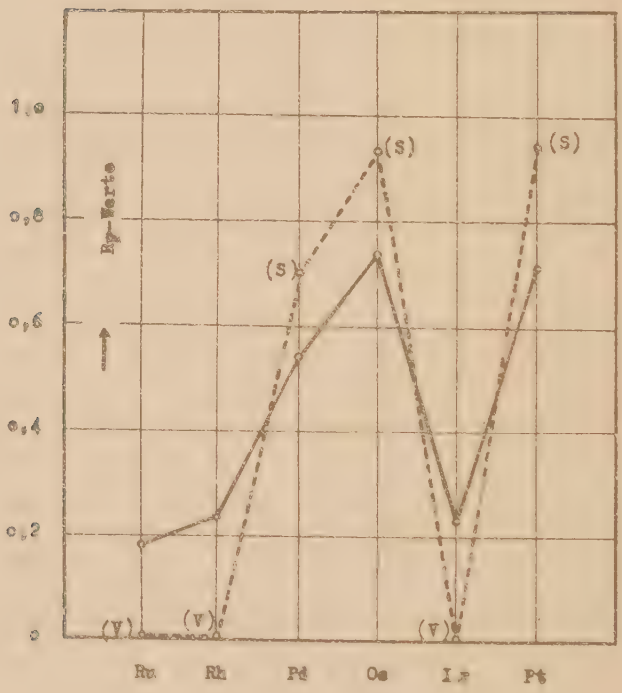
d) Bei Zugabe von 3o % $C_2H_5OH$ in die Äthylacetat-Lösung Ergebnis wie bei a) - c).

e) Äthylacetat und Äthanol sind bei konst. 15 % HCl variiert worden. Os und Pt haben gleiche $R_F$-Werte. Ru, Rh, Ir bilden Vorschleier bei $R_F$ = o, Pd trennt sich von den anderen ab.

f) Die gleiche Zusammenstellung ist bei konst. 3o % HCl als Fließmittel untersucht worden. Die Schwanzbildungen verschwinden.

Abb. 29:

Äthylacetat + 2o % $C_2H_5OH$ + 15 % HCl ( ---- )
" + " " + 3o % " ( —— )




g) Bei 6o % Äthylacetat + 3o % HCl untersuchte ich einige Mischungen. 3o % HCl ist die günstigste Konzentration bei 6o % Äthylacetat (Abschnitt 9 f).

Zugaben von 1o % $CH_3COOH$, 1o % $CH_3COOH$ + $H_2O$ und einigen Alkoholen wurden geprüft (Abb. 3o).

Abb. 3o:

I. 7o % Äthylacetat + 3o % HCl (——)

II. 6o % " + 3o % " + 1o % $CH_3COOH$ (— —)

III. Zugabe von $H_2O$ in 6o % Äthylacetat + 3o % HCl + 1o % $CH_3COOH$ (für jede 1oo ml Fließm. 1o ml $H_2O$) (----)

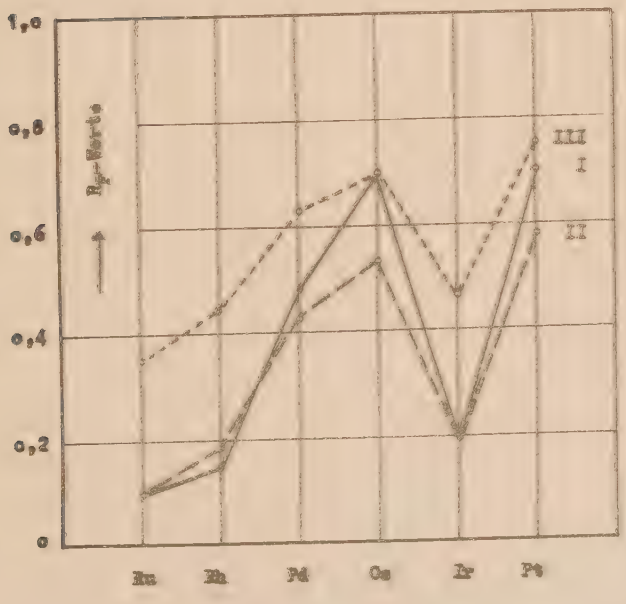
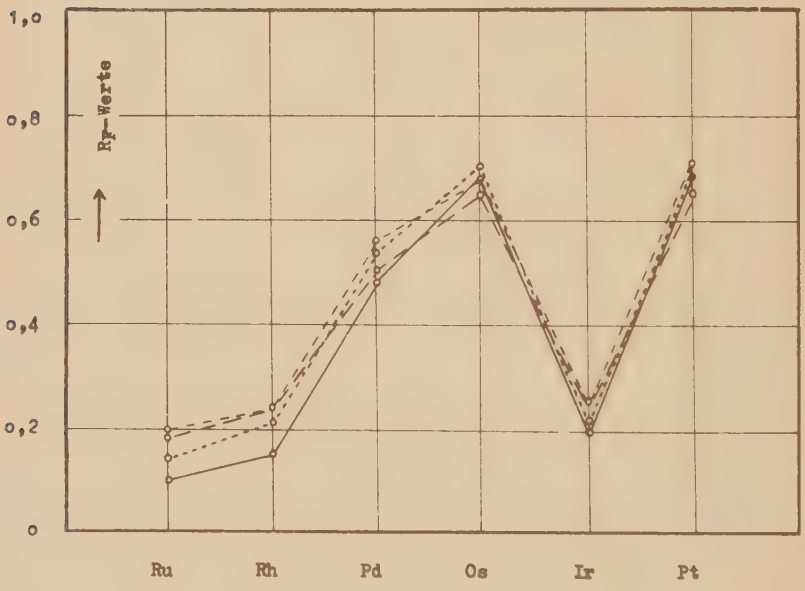


Abb. 31:

7o % Äthylacetat + 3o % HCl (——)
6o % " + " " + 1o % Äthanol (- - - -)
" " + " " + " n-Propanol (— — —)
" " + " " + " n-Butanol (.....)




Aus Abb. 31 ist zu sehen, daß die Ergebnisse bei den Äthylacetat + HCl + Alkohol - Fließmitteln nicht besser sind als die Ergebnisse von Äthylacetat + HCl - Fließ-

mitteln. Pt und Os haben gleiche $R_F$-Werte.

Die Zugabe von Wasser zu 6o % Äthylacetat + 3o % HCl + 1o % $CH_3COOH$ (für jede 1oo ml Fließmittel 1o ml $H_2O$) hat die relative Lage der Platinmetalle nicht geändert. (Abb. 3o Kurve IIund III). Kurve II ist als solche etwas zu höheren $R_F$-Werten verschoben.

Ohne $CH_3COOH$-Zusatz ist das Ergebnis wie bei alkoholischen Äthylacetat + HCl - Fließmitteln (Abb. 31).

Bestes Fließmittel ist: 6o % Äthylacetat + 3o % HCl + 1o % $CH_3COOH$.

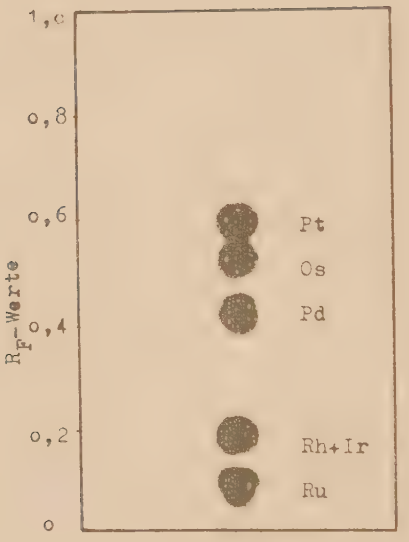
Tabelle 11

6o % Äthylacetat + 3o % HCl + 1o % $CH_3COOH$

| | $R_F$-Werte |
|---|---|
| Ru . . . | o,1o |
| Rh . . . | o,18 |
| Pd . . . | o,42 |
| Os . . . | o,53 |
| Ir . . . | o,19 |
| Pt . . . | o,58 |

Es sei aber ausdrücklich vermerkt, daß nur frisch angesetzte Lösungen verwendet werden dürfen, da sich sonst durch die fortschreitende Verseifung des Äthylacetats andere $R_f$-Werte ergeben.

Abb. 32



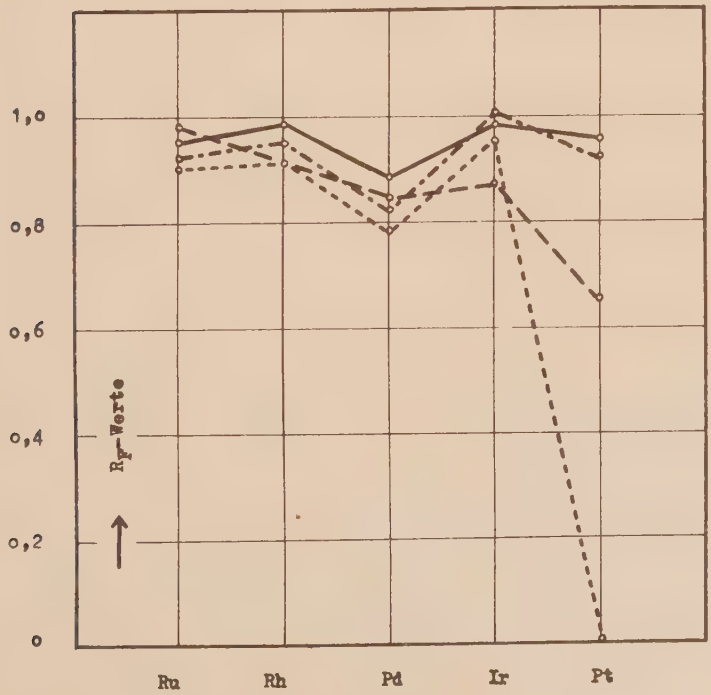

Man kann also Ru, Rh, Pd, Os, Pt oder Ru, Ir, Pd, Os, Pt trennen (Os - Pt sind nicht vollständig getrennt vgl. Abb. 32).

Durch Versuche konnte nachgewiesen werden, daß bei Anwendung der Rundfilterchromatographie die Trennung noch verbessert wird.

1o. Einige Ergebnisse von reinem Wasser und gesättigten Lösungen von Ammonchlorid, Oxalsäure, Natriumcitrat als Fließmittel. (17° C)

Abb. 33:

a) mit destill. Wasser ( —— )
b) mit gesätt. Natriumcitrat ( — — — )
c) mit gesätt. Ammonchlorid ( ..... )
d) mit gesätt. Oxalsäure ( —.— )



Destill. Wasser : $R_F$-Wert von Os = o (hat Vorschleier)
Gesätt. Ammonchlorid : $R_F$-Wert von Os = o,75

Bei dem Fließmittel c) bleibt Pt am Startpunkt und wird von allen anderen getrennt.

Bei Fließmittel b) bleibt es zurück und wird ebenfalls getrennt.

## D. Diskussion

### I. Über die Problematik der $R_F$-Wert - Angaben.

1. Der Vergleich von verschiedenen Arbeiten

Abschnitt 3 B zeigt, daß die $R_F$-Werte von einigen Faktoren abhängig sind. Bei den Untersuchungen von M. Shibata (7) und den Versuchen dieser Arbeit haben die Chromatogramme ungefähr den gleichen Abstand vom Startpunkt zur Fließmittelfront und vom Startpunkt zur Fließmitteloberfläche und es ist mit gleichen Substanzen und auch beidemale mit der aufsteigenden Methode aber mit verschiedenen Papiersorten gearbeitet worden. M. Shibata (7) nahm die Papiersorte Toyo No. 2; zu den Versuchen hier wurden Binzer 2o2 verwendet.

Tabelle 12

Vergleich von $R_F$-Werten aus der Arbeit (7) mit eigenen Resultaten.

| Fließmittel | | Rh | Pd | Pt |
|---|---|---|---|---|
| Methanol + HCl 7 : 3 | $R_F$-Werte v. Lit (7) | o,37 | o,83 | o,83 |
| | $R_F$-Werte v.eig.Vers. | o,78 | o,85 | o,9o |
| Äthanol + HCl 7 : 3 | $R_F$-Werte v. Lit (7) | o,13 | o,73 | o,76 |
| | $R_F$-Werte v.eig.Vers. | o,45 | o,76 | o,85 |
| Propanol + HCl 7 : 3 | $R_F$-Werte v. Lit (7) | o,o6 | o,75 | o,76 |
| | $R_F$-Werte v.eig.Vers. | o,32 | o,7o | o,85 |

Die durch den Unterschied in der Papiersorte hervorgerufenen Differenzen der $R_F$-Werte können diese Größenordnung der Unterschiede nicht erreichen (Abschnitt B b 2). Es liegen wohl noch andere Abweichungen vor. Beispielsweise können schon geringe Mengen von Wasser in den verwendeten Ausgangssubstanzen die $R_F$-Werte und auch die Fleckenform beeinflussen. So wurde z.B. hier gefunden (Tab. 13, 14, 15)

Tabelle 13

| Fließmittel | $R_F$-Werte von Ir |
|---|---|
| 5 % HCl + 9o % Äthanol + 5 % $H_2O$ | o,57 |
| 5 % HCl + 85 % Äthanol + 1o % $H_2O$ | o,7o |
| 5 % HCl + 9o % Propanol + 5 % $H_2O$ | o,27 Einzelfleck |
| 5 % HCl + 85 % Propanol + 1o % $H_2O$ | o,4o; o,6o Doppelflecke |

Tabelle 14

| Fließmittel | $R_F$-Werte Rh | Pd | Ir | Pt |
|---|---|---|---|---|
| 3o ml Äthylacetat + 15 ml HCl + 5 ml $CH_3COOH$ | o,21 | o,42 | o,2o | o,57 |
| 3o ml Äthylacetat + 15 ml HCl + 5 ml $CH_3COOH$ + 1o ml $H_2O$ | o,45 | o,64 | o,45 | o,75 |
| 3o ml Äthylacetat + 15 ml HCl + 5 ml $CH_3COOH$ + 2o ml $H_2O$ | o,88 | o,8o | o,96 | o,8o |
| 3o ml Äthylacetat + 15 ml HCl + 5 ml $CH_3COOH$ + 3o ml $H_2O$ | o,89 | o,83 | 1,oo | o,86 |

Tabelle 15

| Fließmittel | Die $R_F$-Werte | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Ru | Rh | Pd | Ir | Pt |
| Aceton + HCl (95 : 5) | o,32-o,8o | o,o5; o,94 | o,88 | o,o8; o,94 | o,97 |
| Aceton + HCl + $H_2O$ (9o : 5 : 5) | o,68 | o,3o; o,9o | o,92 | o,34; o,87 | o,88; o,98 |
| Aceton + HCl + $H_2O$ (8o : 5 : 15) | o,75 | o,56 | o,96 | o,7o; o,96 | o,96 |
| Aceton + HCl + $H_2O$ (65 : 5 : 3o) | o,74 | o,74 | o,95 | o,87 | o,99 |
| Aceton + HCl + $H_2O$ (35 : 5 : 6o) | o,82 | o,86 | o,9o | o,96 | o,93 |

Außerdem sind allgemein die $R_F$-Wert-Unterschiede bei kleinen $R_F$-Wertengrößer und bei höheren $R_F$-Wertengeringer. Das zeigten auch die Tab. 14 und 15, bei denen die Änderungen durch den verschiedenen Wassergehalt hervorgerufen werden.

Vergleicht man die Größenordnung der Differenzen der Tab. 16 mit denen der Tab. 2 und auch den Werten von M. Shibata (7), der vergleichende Versuche mit anorganischen Substanzen mit verschiedenen japanischen Papieren ausführte, so können die Abweichungen der Tab. 16 vom Papier allein kommen.

Tabelle 16

| Fließmittel | | Rh | Pd | Pt |
|---|---|---|---|---|
| Methyläthylketon-HCl 7 : 3 | $R_F$-Werte von Lit. (7). | 0,13 | 0,58 | 0,77 |
| | $R_F$-Werte von eig.Vers. | 0,18 | 0,67 | 0,85 |

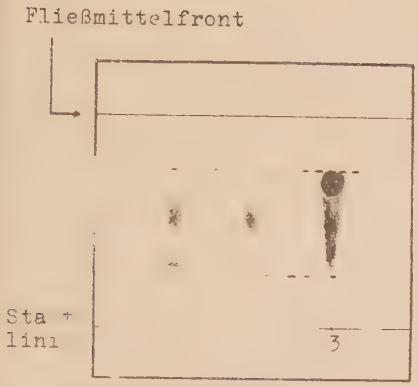
Es ist anzunehmen, daß die groben Differenzen in Tabelle 12 durch den verschiedenen Wassergenalt oder durch nicht ganz genau eingestellte Säuren hervorgerufen werden.

Wenn man bedenkt, wie schwierig es ist, viele der angegebenen Fließmittel wasserfrei herzustellen und zu halten, bzw. hochkonzentrierte Säuren bei normaler Benutzung mit konstanten Konzentrationen zu erhalten, so kann man ermessen, wie leicht dieser Fehler auftreten kann.

2. Über die $R_F$-Wert-Messungen

Leider sind die Flecken meistens nicht rund. Bei den langen und verschmierten Flecken und auch bei den Flekken mit Schwanzbildung, kann man nicht immer die Schwerpunkte der Substanz richtig feststellen. Auch diese Eigentümlichkeit kann Ursache von Differenzen in den $R_F$-Werten sein (Beispiel s. Abb. 34).

Abb. 34




Obwohl diese drei Flecken im ganzen den gleichen Abstand zur Fließmittelfront und Startlinie haben, können sie in keinem Fall gleiche $R_F$-Werte haben.

Wohl gibt man allgemein die Schwerpunkte dieser Flekken - die oft schwierig festzulegen sind - als $R_F$-Werte an. Man findet aber auch Angaben wie z.B. $R_F$ : o,14 - o,41 (12) die keine Aussagen über den Schwerpunkt machen, aber günstig für die Beurteilung der wirklichen Trennung sind.

3. Schwanzbildungen und Doppelflecken

Bei der papierchromatographischen Trennung von Platinmetallen mit den organischen Fließmitteln sieht man oft lange, verschmierte Flecken oder Schwanzbildungen. Das hängt von der Löslichkeit und der Stabilität der Substanzen im Fließmittel ab. (siehe auch Absch. B b 6, Abb. 8)

Eigene Versuche zeigten, daß mit der Zugabe von HCl oder $H_2O$ in vielen Fällen die Flecken runder werden und die Schwanzbildungen aufhören, z.B. (Abb. 1o): bei den alkoholischen Fließmitteln mit niedriger HCl-Konzentration bilden sich Schwänze oder verschmierte Flecken, die oft durch Zugabe von HCl verschwinden. Teilweise entsteht diese ungünstige Fleckenform auch durch Reduktion und Hydrolyse der gelösten Salze (Abschnitt C 3 u. 5). Die entsprechenden Fleckenformen bei $CH_3COOH$ + (wenig) HCl können eventuell ebenfalls vom Einfluß der Hydrolyse kommen (Abschnitt C 2).

Von A.S. Kember und A. Wells (11) sind 1) Oxydation und Reduktion in der Ausgangslösung und 2) oxydierende und reduzierende Fließmittel untersucht worden.

1) Mit Zugabe von Schwefeldioxyd, Hydroxylamin, Hydrazin, Formaldehyd als Reduktionsmittel in der Ausgangslösung bilden sich doppelte Zonen oder die Elemente der Platin-Gruppe fallen ganz oder teilweise aus.

2) Oxydierende Fließmittel (wie $H_2O_2$ enthaltendes n-Butanol, gesättigt mit 3n HCl) heben die teilweise Reduktion von Ir auf. Dieses läuft dann in einer schmalen Zone mit Pt zusammen.

Die Versuche der vorliegenden Arbeit zeigten bei $H_2O_2$ enthaltendem Fließmittel (n-Butanol, gesätt. mit 3n HCl) $R_F$-Werte für $Ir^{+3}$ von o,32, bei $Na_2SO_3$ enthaltendem

n-Butanol, gesätt. mit 3n HCl $R_F$-Werte für $Ir^{+4}$ von o,72.

Wegen teilweiser Reduktion tritt bei Pt leicht Doppelflecken- oder Schwanzbildung auf. Bei Rh erscheint die Bildung von verschmierten Flecken oder Schwanzbildung (z.B. Abb. 19 und 2o). In der höheren Wertigkeitsstufe zeigen die Elemente auch den höheren $R_F$-Wert.

Über die Probleme der ungünstigen Fleckenform und der Doppelflecken wird später gesprochen werden.

II. Zum Problem der eigenen Trennungen

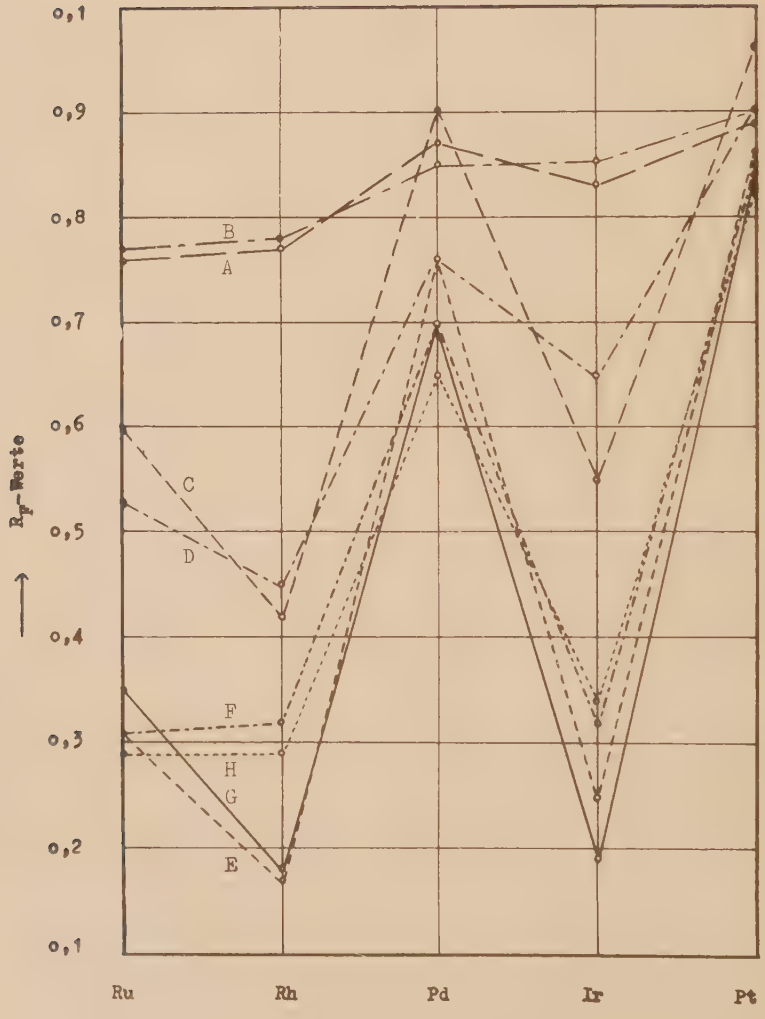
1. Bei alkoholischen Fließmitteln

a) Mit der Zugabe von HCl nehmen allgemein die $R_F$-Werte von Ru, Pt, Pd ab- und von Rh, Ir zu. Die genauen $R_F$-Wertänderungen mit der Zugabe von HCl bei verschiedenen Alkoholen zeigt Abb. 35.

Zeichenerklärung zu Abb. 35:

Methanol + 1o % HCl ( ——— ) A
" + 3o % " ( ——·——— ) B
Äthanol + 1o % " ( — — — — ) C
" + 3o % " ( — · — · — · ) D
n-Propanol + 1o % " ( - - - - - - - ) E
" + 3o % " ( - · - · - · - ) F
n-Butanol + 1o % " ( ——————— ) G
" + 3o % " ( ..... ) H

Abb. 35



Zu ähnlichen Ergebnissen kommt M. Shibata (7) bei Versuchen mit Rh, Pd, Pt.

Bei niedrigen HCl-Konzentrationen erscheinen Schwanzbildungen und verschmierte Flecken. Mit der Zugabe von HCl runden sie sich oft.

b) Die Zugabe von Wasser zu Salzsäure enthaltenden Alkoholen hat keinen günstigeren Einfluß auf die Trennung; die $R_F$-Werte von allen Platinmetallen sind im Gegenteil zwischen o,75 - o,95 zusammengedrückt (Absch. C 1 d), allerdings wird die Fleckenform selbst günstig beeinflußt: die Flecken runden sich.

c) Bei dem HCl enthaltendem Amylalkohol erscheinen die langen Flecken auch bei 4o % HCl-Konzentration. Amylalkohol ist mit Wasser nur begrenzt mischbar, deswegen ist mit $C_2H_5OH$ als Lösungsvermittler versucht worden, die entsprechende Fleckenform zu verbessern.

Außer Ru sind alle Flecken rund geworden; aber das führt nicht zu einer besseren Trennung.

d) Methanol als Fließmittel mit anderen Säuren als HCl zeigt wieder die verschmierten und zur Trennung ungünstigen Fleckenformen, die man mit der Zugabe von Wasser bei wenig Säure nicht aufheben kann (Tab. 6, Abschnitt C 1 i).

Der Grund ist in der Instabilität der Salze in diesen Fließmitteln zu suchen.

2. Ketone

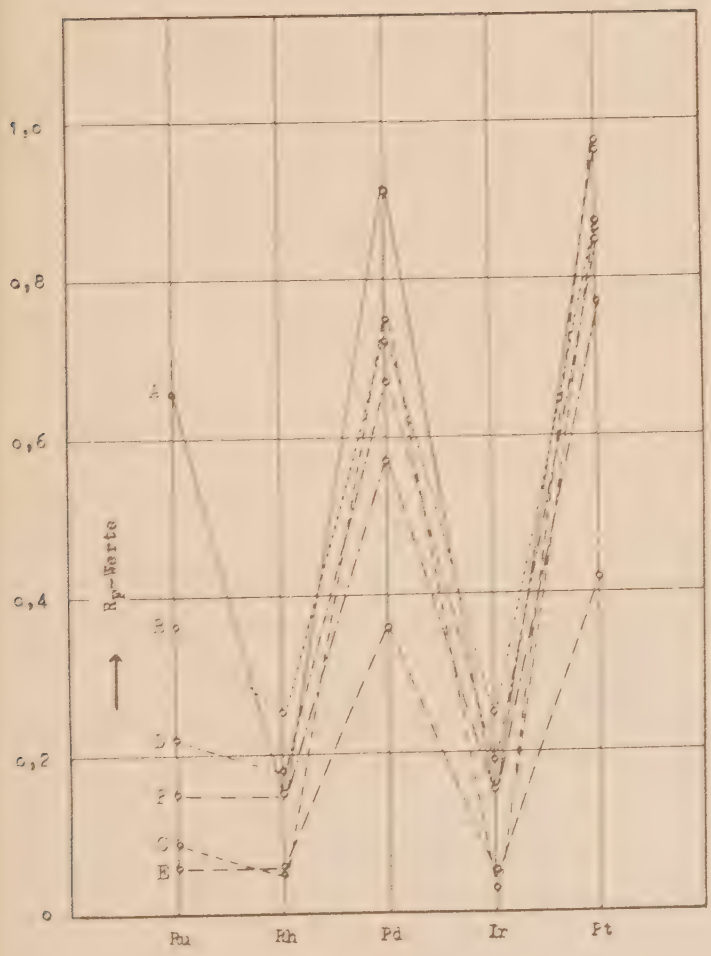
a) Vergleichende Zusammenstellung der Ergebnisse der Ketone + HCl - Variationen.

Abb. 36 zeigt folgendes:

| | | |
|---|---|---|
| Aceton | + 1o % HCl ( ——— ) | A |
| " | + 3o % HCl ( ..... ) | B |
| Methyläthylketon | + 1o % HCl ( – – – ) | C |
| " | + 3o % HCl ( – . – . ) | D |
| Methyl-i-propylketon | + 1o % HCl ( – – – ) | E |
| " | + 3o % HCl ( – . – . ) | F |

Methyl-i-butylketon bringt ähnliche Ergebnisse wie Methyl-i-propylketon (s.Tab.17).

Abb. 36




(Für die Fleckenform siehe Tab. 17)

b) Die bei der Zugabe von HCl und Wasser auftretenden Effekte.

I. Aus den Ergebnissen der Abb. 19 folgt, daß mit der Zugabe von HCl in Aceton-Lösung die Doppelflecken, die eine Erscheinung von Doppel-Wertigkeit sind, verschwinden. Die $R_F$-Werte von Ir bleiben in der Nähe des Rh und Ru. Wie auf Abschnitt D I 3 beschrieben ist, wandert $Ir^{+4}$ in der Nähe des Pt, und $Ir^{+3}$ in der Nähe des Rh.

II. Verschiebung der $R_F$-Werte durch HCl-Zusatz (Fremde Arbeit mit Lit.-Zitat)

Tabelle 17

| Ketone | % HCl | Ru | nimmt | Rh | nimmt | Pd | nimmt | Ir | nimmt | Pt | nimmt |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Aceton | 1o | 0,65 (L) | ab x) | 0,15 (VS) | zu | 0,91 | ab | 0,15 | zu | 0,96 | ab |
| | 3o | 0,36 | | 0,25 | | 0,72 | | 0,25 | | 0,87 | |
| Methyläthyl-keton | 1o | 0,09 (VS) | zu | 0,05 | zu | 0,75 | ab | 0,03 | zu | 0,86;0,97 | ab |
| | 3o | 0,22 (VS) | | 0,18 (S) | | 0,67 | | 0,19 | | 0,85 | |
| Methyliso-propylketon | 1o | 0,06 | zu | 0,06 | zu | 0,36 | zu | 0,05 | zu | 0,42 (VS) | zu |
| | 3o | 0,15 | | 0,15 | | 0,57 | | 0,15 | | 0,77 | |
| Methyliso-butylketon | 15 | 0,06 | zu | 0,07 | zu | 0,26 | zu | 0,06 | zu | 0,34 | zu |
| | 3o | 0,18 | | o-o,o8;o,17 | | o,46;o,55 | | 0,17 | | o,74;o,83 | |
| Methyliso-butylketon (11) | 15 | - | | 0,00 | zu | 0,14 | zu | - | | 0,04 | zu |
| | 3o | - | | 0,14 | | 0,41 | | | | 0,68 | |

x) Dies scheint eine Ausnahme zu sein.

Wie in Abschnitt D II 1 a für die alkoholischen Fließmittel beschrieben, ist allgemein bei Aceton und Methylathylketon beobachtet worden, daß mit der Zugabe von HCl die $R_F$-Werte von Ru, Rh, Ir zu und von Pt, Pd abnehmen.

Bei den iso-Ketonen nehmen die $R_F$-Werte von allen Platinmetallen mit der Zugabe von HCl zu.

III. Konzentrationen können oft durch Zugabe von $H_2O$ vermindert werden; aber bei höheren $H_2O$-Konzentrationen ziehen sich die $R_F$-Werte von allen Platinmetallen zusammen und es findet keine Trennung statt (Abb. 30a,c).

5. Über die Probleme der Äthylacetat enthaltenden Fließmittel.

Bei Äthylacetat + HCl (Abschnitt C 9) sind als Zusatz einige Alkohole oder $CH_3COOH$ (mit oder ohne Wasser) versucht worden. Os mit oder ohne Alkohol haben bei Äthylacetat + HCl Os - Pt und Rh - Ir ähnliche $R_F$-Werte; aber bei 60 % Äthylacetat + 30 % HCl + 10 % $CH_3COOH$ (Tab.10,Abb.32) haben Os und Pt unterschiedliche $R_F$-Werte. Mit der Zugabe von Wasser bleibt die relative Lage der $R_F$-Werte ungefähr gleich, aber alle Platinmetalle haben größere $R_F$-Werte (Abb. 30 Kurve II, III).

Mit 60 % Äthylacetat + 30 % HCl + 10 % $CH_3COOH$ mit und ohne Wasser ist es also möglich, ein Gemisch von Pt - Os - Pd - Rh - Ru oder Pt - Ir - Os - Pd - Ru zu trennen(Abschnitt C 9 g, Abb. 32 Tab. 11).

4. Nitromethan

Nitromethan ist mit $H_2O$ und HCl nicht mischbar. Deswegen ist die Zugabe mit Hilfe wassermischbarer Lösungen niedriger Siedepole versucht worden (Abschnitt C 7).

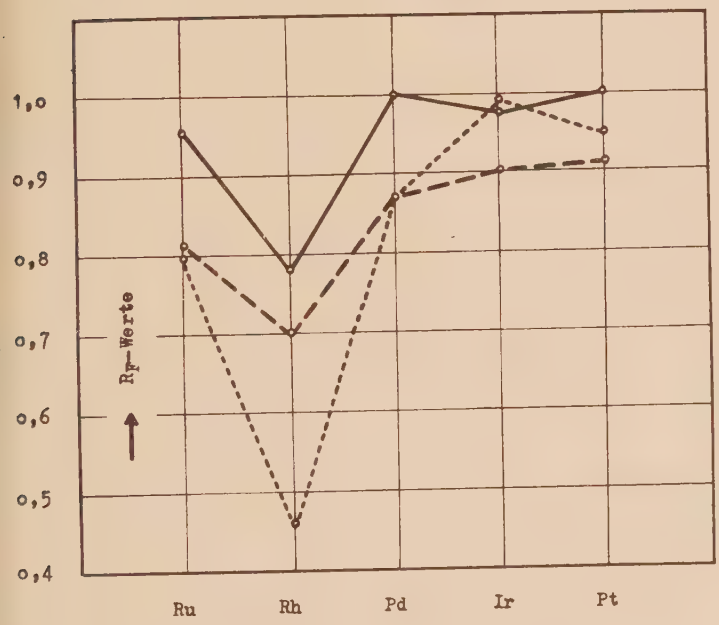
Bis jetzt ist es bei den anderen Versuchen meistens so gewesen, daß Pd, Pt (wenn es dabei ist auch Os) voneinander und von Ru, Rh, Ir getrennt werden; aber Ru, Rh und Ir haben ähnliche $R_f$-Werte. Bei Nitromethan-Fließmitteln wird das Gegenteil beobachtet: meistens haben Ru, Rh, Ir ziemlich verschiedene $R_f$-Werte, Pd, Os, Pt ähnliche $R_f$-Werte, z.B. Nitromethan + $C_2H_5OH$ + HCl (1o : 8o : 1o) Ru : o,72 (L); Rh : o,49; Ir : o,88; Pt : o,97; Pd : o,95. Nur ein Nachteil ist dabei: Ru hat lange Flecken.

Man mußte daher durch zweidimensionale Papierchromatographie die Platinmetalle trennen können. Leider ist das nur teilweise möglich, da sie - wie entsprechende Versuche zeigten - im zweiten Chromatogramm stärker schmieren.

5. Zu den Problemen der Äther + HCl-Fließmitteln

Durch Dioxan, Tetrahydrofuran und Monomethylglykol mit 3o % HCl wird Rh von den anderen Platinmetallen getrennt.

Abb. 37: Vergleich der Trenneffekte verschiedener Äther




Dioxan + 3o % HCl ( ——— )
Tetrahydrofuran + " " ( ------- )
Monomethylglykol + " " ( — — — )

Wenn die HCl-Konzentrationen bei Dioxan 2o %, bei Tetrahydrofuran 1o % sind, trennt sich Rh von anderen Platinmetallen noch nicht; aber bei Monomethylglykol fängt die

entsprechende Trennung schon bei 5 % HCl an.

Die Zugabe von Wasser bei konstanter HCl in Dioxan, Tetrahydrofuran und Monomethylglykol beeinflußt die Trennung so, daß auch Rh mit den anderen Platinmetallen zieht (Abschnitt C 8).

An Stelle des Wassers ist Zugabe von Äthanol in Dioxan + HCl versucht worden.

Bei der Zugabe von 2o % und 3o % Äthanol in HCl + Dioxan hat Rh noch Doppelflecken; davon bleibt einer zurück, der andere wandert mit den übrigen Platinmetallen. Bei höheren Äthanol-Konzentrationen bleibt Rh zurück; aber Ru, Rh, Ir haben Schwanzbildungen (Abb. 26).

6. Fließmittel die mit Natriumcitrat, Ammonchlorid oder Oxalsäure gesättigt sind.

Hier ist allgemein der Einfluß des Wassers sichtbar, da, wie aus Abb. 33 zu sehen ist, die $R_F$-Werte gegenüber destilliertem Wasser durch die Zugabe der genannten Salze sich nur wenig ändern. Nur Pt kann man von allen anderen Platinmetallen mit gesättigtem Ammonchlorid oder Natriumcitrat trennen.

III. Über die Os - Trennungen

Am Anfang wurde Os als $OsO_4$ und die anderen Platinmetalle als Chloride eingesetzt. Mit konz. HCl sollte $OsO_4$ $OsCl_4$ bilden. Die Fließmittel enthalten meistens weniger HCl. Auch war, bis das HCl enthaltende Fließmittel mit dem $OsO_4$-Fleck in Berührung kam, das $OsO_4$ meistens schon verdampft.

Wird am Startpunkt $OsO_4$ aufgetragen, so kann nach dem Trocknen mit $SnCl_2$ enthaltender Thioharnstoff-Lösung (5) trotz längerem Erwärmen keine Spuren von Os nachgewiesen werden. Dies zeigt, daß $OsO_4$ für die papierchromatographischen Versuche zu flüchtig ist.

Später wurde mit $OsCl_4$ gearbeitet, dargestellt nach (74).

Die Schwierigkeiten, die sich aus der Flüchtigkeit des $OsO_4$ ergeben, sind damit behoben.

## IV. Vorschläge zur Trennung der Platinmetalle.

Die vorher gegebenen Literaturhinweise und die Ergebnisse der eigenen Arbeiten zeigen, daß bis jetzt die Trennung der Platinmetalle keineswegs als ideal bezeichnet werden darf. Immerhin folgt aus Tab. 11, Abb. 32, daß eine Auftrennung des Gemisches unter günstigen Umständen durchgeführt werden kann. Ir + Rh laufen in diesem Gemisch zusammen. Man muß also ein zweites Chromatogramm mit dem Fließmittel von Abb. 23 anschließen, mit dessen Hilfe die Unterscheidung von Ir + Rh durchgeführt werden kann. Man wäre versucht, das zweite Fließmittel auf das gleiche Chromatogramm anzuwenden (zweidimensionales Chromatogramm). Die praktische Untersuchung dieser Möglichkeit führte jedoch stets zu so diffusen Flecken, daß der Nachweis sehr erschwert war. Ich ziehe daher das zweifache Chromatogramm vor.

Arbeitsvorschrift:

Fließmittel : 6o Äthylacetat + 1o $CH_3COOH$ + 3o HCl

Papier : Binzer 2o2 gegen Faserrichtung

Substanzmenge : 2o - 3o µg

Nachweis : **Pd**, Pt : $SnCl_2$
Ir : $Br_2$-Wasser
Os : $SnCl_2$ enthaltender Thioharnstoff
Rh : $SnCl_2$
Ru : Thioharnstoff

$R_F$-Werte : siehe Absch. C 9, Abb. 32, Tab. 11

## E. Zusammenfassung

1. Die bisher vorliegenden Arbeiten über die Trennung der Platinmetalle sind z.T. kritisch untersucht und mit eigenen Ergebnissen verglichen worden. Dabei wurden die Ursachen der $R_F$-Wert-Differenzen überprüft und festgestellt, daß die angegebenen Kriterien (z.B. Papier, Temperatur, Fließmittel) nicht genügen. So reicht z.B. eine geringe Differenz des Wassergehaltes im Fließmittel aus, um große Differenzen der $R_F$-Werte hervorzurufen.

Absolutangaben und Vernältnisangaben (wie Os>Pt>Pd>Ru=Rn) haben daher nur dann einen Aussagewert wenn alle Arbeitsbedingungen genau angegeben sind. Dabei scheinen Verhältnisangaben sinnvoller, da auch dann noch Schwankungen der $R_F$-Werte zu beobachten sind und Absolutangaben nicht anders als die bekannten Verhältnisangaben zu werten sind.

2. Zur eventuellen Trennungen aller Platinmetallen sind neue Versuchsreihen mit neuen Fließmitteln durchgeführt worden.

Es konnten dabei zwei grundsätzliche Trenneffekte beobachtet werden:

Nitromethan in seinen verschiedenen Variationen trennte Ru, Rh, Ir voneinander und von Pd, Os, Pt. Bei den ande-

ren untersuchten Fließmitteln sind die Ergebnisse - mit geringen Unterschieden - gerade umgekehrt. Die Trennung in zwei Chromatogrammen, bei der das eine mit Fließmittel F und das andere mit Fließmittel F' angesetzt wird, ist daher die günstigste. Sie ist, wenn genügend Substanz vorliegt, der zweidimensionalen Trennung vorzuziehen, da durch das zweite Chromatogramm die Flecken verbreitert werden. Die zweidimensionale Chromatographie verlangt daher ebenfalls eine größere Substanzmenge, was wieder die Gefahr der Schwanzbildung erhöht.

Soll in einem Chromatogramm eine möglichst gute Trennung erreicht werden, so ist das Arbeiten mit 6o % Äthylacetat + 3o % HCl + 1o % $CH_3COOH$ günstig. Es wurde erhalten:

$$Pt \gg Os > Pd > Rh \approx Ir > Ru$$

## Literaturverzeichnis

(1) G.M. Schwab und K. Jockers, Naturwiss. 25, (1937), 44

(2) G. Hesse, Z. angew. Chem. 49, (1936), 315

(3) H. Flood, Z. analyt. Chem. 12o, (194o), 327

(4) F. Cramer, Papierchromatographie, 1962 Verlag Chemie, GMBH., Weinheim/Bergstr.

E. Lederer und M. Lederer, Chromatographie, Elsevier Publishing Co; Inc. Amsterdam and New York, 1957

E. Blasius, Chromatographie und Ionenaustausch in der analytischen und präparativen Chemie, Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag, 1959.

I.M. Hais und K. Macek, Handbuch der Papierchromatographie, VEB Gustav Fischer Verlag, Jena, 1958.

(4a) O. Kaufmann, Österr. Chemiker-Ztg. 54, (19. April 1953), 11o

(5) W. Fresenius und G. Jander, Handbuch der analytischen Chemie, zweiter Teil Band VIII (Elemente der achten Nebengruppe II Platinmetalle), S. 162

(6) E. Pfeil, A. Friedrich und Th. Wachsmann, Z. analyt. Chem. 158, (1957), 429 - 34.

(7) M. Shibata, Bull. of the T.I.T.Ser.-B (1953) No. 1, 73

(8) G. Zimmermann, Z. analyt. Chem. 138, (1953), 321 - 32.

(9) G. Zimmermann und K. Nehring, Angew. Chem. 63, (1951), 556.

G. Zimmermann und K. Nehring, Z. analyt. Chem. 136 (1952) 433

(10) TH. Bersin, und A. Müller, Helv. chim. Acta 35, (1952), 475.

TH. Bersin, und A. Müller, Z. analyt. Chem. 137, (1952/53) 443

(11) A.S. Kember und R.A. Wells, Analyst 80, (1955), 735.

(12) A.K. Majumdar und M.M.Chakrabartty, Anal. Chimica Acta Vol. 18, (1958), 193.

(13) A.K. Majumdar und M.M.Chakrabartty, Anal. Chimica Acta Vol. 19,(1958), 129.

(14) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Osmium, System-Nummer 66, Seite 55. Verlag Chemie, GMBH., Weinheim/Bergstr. und Berlin, 1939.

G. Anhang

Zusammenstellung der bisher veröffentlichten Ergebnisse zur Trennung der Platinmetalle

| Literatur | Fließmittel | $R_F$-Werte |
|---|---|---|
| (1) | n-Butanol : 3,5 n HCl = 7 : 3 | Pt > Pd > Ru<br>Pt > Pd > Rh |
| " | 25 %-ige $NaNO_2$-Lösung | Ir > Pt<br>Ir > Pt > Os |
| " | Methyläthylketon : HCl (1,19) = 7 : 3 | Ru > Pd > Rh |
| " | Äthanol : i-Propanol : 25 %-ige $NaNO_3$-Lösung = 6 : 1 : 3 | Ru > Rh<br>Ru > Pd > Rh<br>Ru > Pt > Rh |
| " | n-Butanol : 3,5 n HCl = 7 : 3 | Os = Pt > Pd > Ru = Rh<br>Ir ≈ Rh ≈ Ru > Pd > Pt > Os |
| (2) | Butanol - 3 n HCl | Pt : 0,88; Os : 0,93; Pd : 0,76;<br>Ir : 0,32; Ru : 0,30; Rh : 0,30 |

| Literatur | Fließmittel | $R_F$-Werte |
|---|---|---|
| (3) | Isoamylalkohol + $NH_4CNS$ - $HNO_3$ (verschiedene Variationen)<br>o m $HNO_3$ - o,oo m $NH_4CNS$<br>" " - o,o9 m "<br>" " - o,18 "<br>" " - o,45 "<br>" " - o,9o "<br>" " - 1,9o "<br>" " - 2,85 "<br>" " - 3,8o "<br>" " - 4,75 "<br>o,o97 " - o,oo "<br>" " - o,45 "<br>" " - o,9o "<br>" " - 1,9o "<br>" " - 2,85 "<br>" " - 3,8o "<br>" " - 4,75 " | $PdCl_2$ : o,39; $H_2PtCl_4$ : o,oo<br>$PdCl_2$ : o,23 t; $H_2PtCl_4$ : o,oo<br>$PdCl_2$ : o,21 t; $H_2PtCl_4$ : o,oo<br>$PdCl_2$ : o,24 t; $H_2PtCl_4$ : o,oo<br>$PdCl_2$ : o,19 t; $H_2PtCl_4$ : o,oo<br>$PdCl_2$ : o,18 t; $H_2PtCl_4$ : o,12<br>$PdCl_2$ : o,23 ; $H_2PtCl_4$ : o,19<br>$PdCl_2$ : o,27 ; $H_2PtCl_4$ : o,25<br>$PdCl_2$ : o,29 ; $H_2PtCl_4$ : o,26<br>$PdCl_2$ : o,o3 ; $H_2PtCl_4$ : o,1o<br>$PdCl_2$ : o,46 ; $H_2PtCl_4$ : o,43<br>$PdCl_2$ : o,43 ; $H_2PtCl_4$ : o,44<br>$PdCl_2$ : o,52 ; $H_2PtCl_4$ : o,53<br>$PdCl_2$ : o,5o ; $H_2PtCl_4$ : o,47<br>$PdCl_2$ : o,49 ; $H_2PtCl_4$ : o,54<br>$PdCl_2$ : o,49 ; $H_2PtCl_4$ : o,57 |
| (4) | Butanol - n HCl | $Pd^{+2}$ : o,6; $Pt^{+3}$ : o,72 - o,8; $Rh^{+3}$ : o,o7;<br>$RuO_4$ : o,1; $Ir^{+4}$ : o,72 - o,8 |
| (5) | Methyläthylketon - 3o % HCl | $Ir^{+3}$ : o,o6 - o,16; $Pt^{+4}$ : o,76 - o,84;<br>$Pd^{+2}$ : o,61 - o,65; $Rh^{+3}$ : o,o6 - o,16;<br>Os : o,92 - o,93; Ru : o,o7 |
| " | Methylpropylketon - 3o % HCl | $Ir^{+3}$ : o,11 - o,17; $Pt^{+4}$ : o,75; $Pd^{+2}$ : o,53;<br>$Rh^{+3}$ : o,11 - o,17; Os : o,89 - o,91; Ru : o,o7 |

| Literatur | Fließmittel | $R_F$-Werte |
|---|---|---|
| (5) | Butanol - n HCl | $Ir^{+4}$ : 0,76; $Pt^{+4}$ : 0,76; $Pd^{+2}$ : 0,60; $Rh^{+3}$ : 0,07; Os : - ; Ru : - |
| " | Butanol - 10 % HCl und 10 % $HNO_3$ (gesätt.) | $Ir^{+4}$ : 0,64 - 0,77; $Pt^{+4}$ : 0,67 - 0,75; $Pd^{+2}$ : 0,53 - 0,58; $Rh^{+3}$ : 0,15 - 0,20; Os : - ; Ru : - |
| (6) | I. Butanol 100 ml + HBr 10 ml + Wasser 90 ml (2 Phasen) | Rh : 0,59; Pd : 0,58; Pt : 0,20 t |
| " | II. Butanol Fraktion der Lösung I + 10 ml HBr (1 Phase) | Rh : 0,94; Pd : 0,93; Pt : 0,95 |
| " | III. Butanol Fraktion der Lösung I + 20 ml HBr (1 Phase) | Rh : 1,00; Pd : 1,00; Pt : 1,00 |
| " | IV. Butanol Fraktion der Lösung I + 40 ml HBr (1 Phase) | Rh : 1,00; Pd : 1,00; Pt : 1,00 t |
| " | V. Butanol Fraktion der Lösung I + 60 ml HBr (1 Phase) | Rh : 1,00; Pd : 1,00; Pt : 1,00 t |

| Literatur | Fließmittel | $R_F$-Werte |
|---|---|---|
| (7) | Me-OH - konz. HCl (7 : 3) | Pt : o,83; Pd : o,83; Rh : o,37 |
| " | Et-OH - konz. HCl (7 : 3) | Pt : o,76; Pd : o,73; Rh : o,13 |
| " | Pr-OH - konz. HCl (7 : 3) | Pt : o,76; Pd : o,75; Rh : o,o6 |
| " | Bu-OH - konz. HCl (7 : 3) | Pt : o,9o; Pd : o,82; Rh : o,o2 |
| " | Am-OH - konz. HCl (7 : 3) | Pt : o,87; Pd : o,55; Rh : o,o4 |
| " | Konz. HCl - Äther (gesätt. m. Äther) | Pt : o,54; Pd : o,52; Rh : o,48 |
| " | 6 N HCl - Äther (gesätt. m. Äther) | Pt : o,69; Pd : o,69; Rh : o,83 |
| " | Äther - Me-OH - konz. HCl (1 : 1 : 1) | Pt : o,9o; Pd : o,76; Rh : o,o1 |
| " | Me-OH - konz. HCl - Äther (1 : 1 : gesätt. mit Äther) | Pt : o,8o; Pd : o,72; Rh : o,3o |
| " | Äther - Et-OH - konz. HCl (1 : 1 : 1) | Pt : o,67; Pd : o,62; Rh : o,37 |

| Literatur | Fließmittel | $R_F$-Werte |
|---|---|---|
| (7) | Äther - Pr-OH - konz. HCl (1 : 1 : 1) | Pt : o,69; Pd : o,61; Rh : o,o8 |
| " | Äther - Bu-OH - konz. HCl (1 : 1 : 1) | Pt : o,82; Pd : o,64; Rh : o,12 |
| " | Äther - Bu-OH - konz. HCl (1 : 2 : 1) | Pt : o,84; Pd : o,63; Rh : o,o6 |
| " | Äther - Bu-OH - konz. HCl (1 : 2 : 1,5) | Pt : o,76; Pd : o,53; Rh : o,o9 |
| " | Äther - Bu-OH - konz. HCl (2 : 1 : 1,5) | Pt : o,8o; Pd : o,53; Rh : o,o9 |
| " | Äther - Am-OH - konz. HCl (1 : 1 : 1) | Pt : o,56; Pd : o,48; Rh : o,2o |
| " | Äther - Am-OH - konz. HCl (1 : 2 : 1) | Pt : o,77; Pd : o,5o; Rh : o,o4 |
| " | Äther - Am-OH - konz. HCl (1 : 2 : 1,5) | Pt : o,7o; Pd : o,52; Rh : o,o9 |
| " | Äther - Am-OH - konz. HCl (2 : 1 : 1,5) | Pt : o,71; Pd : o,6o; Rh : o,3o |

| Literatur | Fließmittel | $R_F$-Werte |
|---|---|---|
| (7) | Aceton - konz. HCl (7 : 3) | Pt : o,87; Pd : o,64; Rh : o,16 |
| " | COMeEt - konz. HCl (7 : 3) | Pt : o,77; Pd : o,58; Rh : o,13 |
| (8) | Hexone + 5 % HCl | Rh : o,oo; Pd : o,oo; Pt : o,o1 |
| " | Hexone + 1o % HCl | Rh : o,oo; Pd : o,o1; Pt : o,o4 |
| " | Hexone + 15 % HCl | Rh : o,oo; Pd : o,14; Pt : o,25 |
| " | Hexone + 2o % HCl | Rh : o,o6; Pd : o,38; Pt : o,65 |
| " | Hexone + 25 % HCl | Rh : o,1o; Pd : o,41; Pt : o,68 |
| " | Hexone + 3o % HCl | Rh : o,14; Pd : o,41; Pt : o,68 |
| " | Hexone + 4o % HCl | Rh : o,2o; Pd : o,41; Pt : o,68 |

| Literatur | Fließmittel | $R_F$-Werte |
|---|---|---|
| (8) | Hexon - HCl (6o : 4o) | Pt : o,68; Pd : o,47; Rh : o,21 |
| " | Hexon - n Butanol - HCl (5o : 1o : 4o) | Pt : o,71; Pd : o,49; Rh : o,18 |
| " | Hexon - iso-Butanol - HCl (5o : 1o : 4o) | Pt : o,69; Pd : o,49; Rh : o,2o |
| " | Hexon - Pentanol - HCl (5o : 1o : 4o) | Pt : o,69; Pd : o,48; Rh : o,19 |
| " | Hexon - n Butanol - HCl (35 : 25 : 4o) | Pt : o,69; Pd : o,49; Rh : o,2o |
| " | Hexon - n Butanol - HCl (6o : 1o : 3o) | Pt : o,7o; Pd : o,51; Rh : o,18 |
| " | Hexon - Pentanol - HCl (55 : 5 : 4o) | Pt : o,69; Pd : o,46; Rh : o,17 |

| Literatur | Fließmittel | $R_F$-Werte |
|---|---|---|
| (8) | Hexon - Pentanol - HCl (5o : 1o : 4o) | Pt : o,68; Pd : o,46; Rh : o,15 |
| " | Hexon - Pentanol - HCl (4o : 2o : 4o) | Pt : o,67; Pd : o,48; Rh : o,15 |
| " | Hexon - Pentanol - HCl (65 : 5 : 3o) | Pt : o,72; Pd : o,45; Rh : o,1o |
| " | Hexon - Pentanol - HCl (6o : 1o : 3o) | Pt : o,7o; Pd : o,43; Rh : o,o8 |
| " | Hexon - Pentanol - HCl (5o : 2o : 3o) | Pt : o,71; Pd : o,46; Rh : o,o9 |
| (9) | Methyl-n-propylketon + 5 % 1o n HCl | $Pd^{+2}$ : o,16-o,2o t; $Pt^{+4}$ : o,17-o,3o o,4o-o,51 |
| " | " + 15 % 8 n HCl | $Pd^{+2}$ : o,4o-o,49; $Pt^{+4}$ :o,59-o,68; $Ir^{+4}$ : o,41-o,49 |
| " | " + 15 % 1o n HCl | $Pd^{+2}$ : o,47-o,9o; $Pt^{+4}$ : o,45-o,83; $Ir^{+4}$ : o,58-o,68 |
| " | " + 25 % 8 n HCl | $Pd^{+2}$ : o,68-o,96; $Pt^{+4}$ : o,7o-o,83; $Ir^{+4}$ : o,13-o,15 |

| Literatur | Fließmittel | $R_F$-Werte |
|---|---|---|
| (9) | Methyl-isopropylketon + 15 % 1o n HCl | $Pd^{+2}$ : o; o,33-o,52; $Pt^{+4}$ : o,43-o,81; $Ir^{+4}$ : o,o7-o,13 |
| " | Methyl-isobutylketon + 15 % 1o n HCl | $Pd^{+2}$ : o,28-o,36; $Pt^{+4}$ : o,49-o,65; $Ir^{+4}$ : o,o4-o,o8<br>o,39-o,45 |
| (1o) | A) Tert.-Butylalkohol + HCl + $H_2O$ (7o : 1o : 2o) | Pd : o,9o - o,81 ; Pt : o,96 - o,87 ;<br>Ir : o,5o - o,3o ; Rh : o,48 - o,32 ;<br>Ru : o,25 - o,13 ; Os : 1,oo - o,84 |
| " | B) Aceton + HCl + $H_2O$ (7o : 1o : 2o) | Pd : 1,oo - o,98 ; Pt : 1,oo - o,97 ;<br>Ir : o,5o - o,41 ; Rh : o,65 - o,56 ;<br>Ru : o,4o - o,32 ; Os : 1,oo - o,96 |
| " | C) Tert.-Butylalkohol + $CH_3COOH$ + $H_2O$ (7o : 1o : 2o) | Pd : o,42 - o,25$_d$; Pt : o,24$^d$ -o,14$^d$;<br>Ir : o,4o - o,27$^d$; Rh : o,28 - o,oo ;<br>Ru : o,19 - o,o8 ; Os : o,21 - o,oo |
| " | D) Aceton + $CH_3COOH$ + $H_2O$ (7o : 1o : 2o) | Pd : o,9o - o,86 ; Pt : o,81 - o,76 ;<br>Ir : o,46 - o,27 ; Rh : o,41 - o,14 ;<br>Ru : o,31 - o,23 ; Os : o,86 - o,84 |
| " | E) Tert.-Butylalkohol + $CH_3COOH$ + $H_2O$ (7o : 1o : 2o) + Ammoniumiodid | Pd : o,61 - o,58 ; Pt : o,82$_d$- o,79$_d$;<br>o,64$_d$- o,48$^d$;<br>Ir : o,51 - o,4o ; Rh : o,32$^d$- o,oo ;<br>Ru : o,22 - o,o9 ; Os : o,33 - o,26 |

| Literatur | Fließmittel | $R_F$-Werte |
|---|---|---|
| (1o) | F) Aceton + $CH_3COOH$ + $H_2O$ (7o : 1o : 2o) + Ammoniumiodid | Pd : 1,oo - o,9o ; Pt : o,7o - o,65 ; Ir : o,58 - o,4o ; Rh : o,28 - o,22 ; o,14 - o,o9 ; Ru : o,25 - o,19 ; Os : o,84 - o,8o |
| " | G) Tert. Butylalkohol + Aceton + HCl + $H_2O$ (5o : 2o : 1o : 2o) | Pd : 1,oo - o,94 ; Pt : 1,oo - o,94 ; Ir : o,59 - o,4o ; Rh : o,54 - o,39 ; Ru : o,35 - o,2o ; Os : 1,oo - o,93 |
| " | H) Tert. Butylalkohol + Aceton + $H_2O$ + $CH_3COOH$ (5o : 2o : 2o : 1o) | Pd : o,8o - o,75[d] ; Pt : o,76 - o,71[d] ; o,4o - o,35 ; o,24 - o,17 ; Ir : o,46 - o,33[d] ; Rh : o,32[d] - o,oo ; o,16 - o,11 ; Ru : - - ; Os : 1,oo - o,94 |
| " | I) Aceton + tert. Butylalkohol + HCl + $H_2O$ (5o : 2o : 1o : 2o) | Pd : 1,oo - o,94 ; Pt : 1,oo - o,94 ; Ir : o,58 - o,48 ; Rh : o,73 - o,5o ; Ru : - - ; Os : 1,oo - o,94 |
| " | J) Aceton + tert. Butylalkohol + $CH_3COOH$ + $H_2O$ (5o : 2o : 1o : 2o) + Ammoniumiodid | Pd : 1,oo - o,85 ; Pt : o,83 - o,74 ; Ir : o,7o - o,64 ; Rh : o,46 - o,37 ; o,61 - o,49 ; o,3o - o,12 ; Ru : - - ; Os : o,85 - o,81 |
| " | K) Tert. Butylalkohol + Aceton + HCl + $H_2O$ (35 : 35 : 1o : 2o) | Pd : 1,oo - o,97 ; Pt : 1,oo - o,97 ; Ir : o,53 - o,35 ; Rh : o,53 - o,4o ; Ru : o,36 - o,28 ; Os : 1,oo - o,97 |

| Literatur | Fließmittel | $R_F$-Werte |
|---|---|---|
| (1o) | L) Tert. Butylalkohol + Aceton + $CH_3COOH$ + $H_2O$ (35 : 35 : 1o : 2o) + Ammoniumiodid | Pd : 1,oo - o,75 ; Pt : o,8o[d] - o,7o[d] ;<br>Ir : o,67 - o,63 ; Rh : o,39 - o,33 ;<br>o,53 - o,49 o,24 - o,1o<br>Ru : - - ; Os : o,85 - o,8o[d] |
| " | M) Aceton + Ammoniak + $H_2O$ (7o : 1o : 2o) | Pd : o,33 - o,14 ; Pt : o,25[d] - o,1o ;<br>Ir : o,77 - o,71 ; Rh : o,51 - o,46 ;<br>o,13 - o,o8 ; o,33 - o,31<br>o,15 - o,1o[d]<br>Ru : o,38 - o,34 ; Os : 1,oo - o,9o ;<br>o,2o - o,oo |
| " | N) Aceton + Ammoniak + $H_2O$ (7o : 1o : 2o) + Ammoniumiodid | Pd : o,7o - o,61 ; Pt : o,12 - o,oo ;<br>Ir : o,92 - o,82 ; Rh : o,38 - o,32 ;<br>o,16 - o,11<br>Ru : o,11 - o,oo ; Os : o,35 - o,oo |
| " | O) Tert. Butylalkohol + Ammoniak + $H_2O$ (7o : 1o : 2o) + Ammoniumiodid | Pd : o,54 - o,46 ; Pt : o,17[d] - o,11 ;<br>Ir : o,73 - o,6o ; Rh : o,35 - o,3o ;<br>o,2o - o,oo<br>Ru : o,28 - o,17 ; Os : o,23 - o,oo |
| " | P) Tert. Butylalkohol + Ammoniak + $H_2O$ (7o : 1o : 2o) | Pd : o,4o - o,13 ; Pt : o,21 - o,1o[d] ;<br>Ir : o,9o[d] - o,oo ; Rh : o,4o - o,37 ;<br>o,18 - o,oo<br>Ru : o,32 - o,3o ; Os : o,29 - o,22 |

d = diffus

| Literatur | Fließmittel | $R_F$-Werte |
|---|---|---|
| (11) | A) Aceton + $H_2O$ + HCl (7o : 2o : 1o) | $Pd^{+2}$ : 1,oo - o,94 ; $Pt^{+4}$ : 1,oo - o,98 ;<br>$Ir^{+4}$ : o,26 - o,18 ; $Rh^{+3}$ : o,49 - o,34 ;<br>$Ru^{+3}$ : o,18 - o,13 ; $Os^{+4}$ : o,98 - o,96 |
| " | B) Aceton + $H_2O$ + $CH_3COOH$ (7o : 2o : 1o) | $Pd^{+2}$ : o,97 - o,51$^{dc}$ ; $Pt^{+4}$ : o,8o - o,76$^{dc}$ ;<br>o,52 - o,46<br>$Ir^{+4}$ : o,2o - o,17 ; $Rh^{+3}$ : o,18 - o,o7 ;<br>$Ru^{+3}$ : o,28 - o,19 ; $Os^{+4}$ : o,64 - o,61 |
| " | C) Aceton + $H_2O$ + $CH_3COOH$ (7o : 25 : 5) | $Pd^{+2}$ : 1,oo - o,48$^{dc}$ ; $Pt^{+4}$ : o,88 - o,84$^{dc}$ ;<br>o,69 - o,64<br>$Ir^{+4}$ : o,32 - o,22 ; $Rh^{+3}$ : o,36 - o,23 ;<br>$Ru^{+3}$ : o,31 - o,23 ; $Os^{+4}$ : o,8o - o,75 |
| " | D) Lösung B mit 2 g Ammoniumiodid | $Pd^{+2}$ : o,98 - o,9o ; $Pt^{+4}$ : o,97 - o,86$_{dc}$ ;<br>$Ir^{+4}$ : o,41 - o,31 ; $Rh^{+3}$ : 1,oo - o,oo ;<br>$Ru^{+3}$ : o,28 - o,18 ; $Os^{+4}$ : o,63 - o,59 |
| " | E) Lösung C mit 2 g Ammoniumiodid | $Pd^{+2}$ : 1,oo - o,94 ; $Pt^{+4}$ : 1,oo - o,95$_{dc}$ ;<br>$Ir^{+4}$ : o,43 - o,37 ; $Rh^{+3}$ : 1,oo - o,oo$^{dc}$ ;<br>$Ru^{+3}$ : o,34 - o,25 ; $Os^{+4}$ : o,74 - o,7o |
| " | F) Tert. Butylalkohol + $H_2O$ + HCl (7o : 2o : 1o) | $Pd^{+2}$ : o,9o - o,83 ; $Pt^{+4}$ : o,9o - o,84 ;<br>$Ir^{+4}$ : o,25 - o,18 ; $Rh^{+3}$ : o,33 - o,25 ;<br>$Ru^{+3}$ : o,1o - o,o4 ; $Os^{+4}$ : o,92 - o,87 |
| " | G) Tert. Butylalkohol + $H_2O$ + $CH_3COOH$ (7o : 2o : 1o) | $Pd^{+2}$ : o,73 - o,o9$^{dc}$ ; $Pt^{+4}$ : o,33 - o,oo$^{dc}$ ;<br>$Ir^{+4}$ : o,27 - o,13 ; $Rh^{+3}$ : o,13 - o,o3$_{dc}$ ;<br>$Ru^{+3}$ : o,19 - o,1o ; $Os^{+4}$ : o,41 - o,o2$^{dc}$ ; |

| Literatur | Fließmittel | $R_F$-Werte |
|---|---|---|
| (11) | H) Lösung G mit 2 g Ammoniumiodid | $Pd^{+2}$ : 0,43 – 0,38 ; $Pt^{+4}$ : 0,51 – 0,30$^{dc}$ ; $Ir^{+4}$ : 0,30 – 0,23 ; $Rh^{+3}$ : 0,08 – 0,00 ; $Ru^{+3}$ : 0,10 – 0,00 ; $Os^{+4}$ : 0,11 – 0,06 |
| " | I) Lösung A mit 2 g Thioharnstoff | $Pd^{+2}$ : 0,93 – 0,84 ; $Pt^{+4}$ : 1,00 – 0,95 ; $Ir^{+4}$ : 0,44 – 0,38 ; $Rh^{+3}$ : 0,64 – 0,58 ; $Ru^{+3}$ : 0,21 – 0,13 ; $Os^{+4}$ : 1,00 – 0,99 |
| " | J) Lösung B mit 2 g Thioharnstoff | $Pd^{+2}$ : 0,86 – 0,76 ; $Pt^{+4}$ : 0,88 – 0,86$^{dd}$ ; 0,85 – 0,81 ; $Ir^{+4}$ : 0,38 – 0,33 ; $Rh^{+3}$ : 0,56 – 0,48 ; $Ru^{+3}$ : 0,12 – 0,03 ; $Os^{+4}$ : 0,74 – 0,70 |
| " | K) Lösung F mit 2 g Thioharnstoff | $Pd^{+2}$ : 1,00 – 0,91 ; $Pt^{+4}$ : 0,95 – 0,80 ; $Ir^{+4}$ : 0,33 – 0,21 ; $Rh^{+3}$ : 0,22 – 0,13 ; $Ru^{+3}$ : 0,09 – 0,02 ; $Os^{+4}$ : 0,93 – 0,82 |
| " | L) Lösung G mit 2 g Thioharnstoff | $Pd^{+2}$ : 0,49 – 0,22$^{dc}$ ; $Pt^{+4}$ : 0,70 – 0,18$^{dc}$ ; $Ir^{+4}$ : 0,33 – 0,08$^{dc}$ ; $Rh^{+3}$ : 0,16 – 0,00$^{dc}$ ; $Ru^{+3}$ : 0,04 – 0,00 ; $Os^{+4}$ : 0,50 – 0,04$^{dc}$ |
| " | M) Lösung B mit 2 g Bismuthiol II | $Pd^{+2}$ : 1,00 – 0,96 ; $Pt^{+4}$ : 0,78 – 0,71$^{dd}$ ; 0,71 – 0,66$^{dc}$ ; $Ir^{+4}$ : 0,34 – 0,28 ; $Rh^{+3}$ : 1,00 – 0,37 ; $Ru^{+3}$ : 0,07 – 0,05 ; $Os^{+4}$ : 0,82 – 0,77 |

| Literatur | Fließmittel | $R_F$-Werte |
|---|---|---|
| (11) | N) Lösung G mit 2 g Bismuthiol II | $Pd^{+2}$ : 0,62 - 0,10$^{dc}$ ; $Pt^{+4}$ : 0,53 - 0,03$^{dc}$<br>$Ir^{+4}$ : 0,06 - 0,00 ; $Rh^{+3}$ : 0,43 - 0,00$^{dc}$<br>$Ru^{+3}$ : 0,06 - 0,00 ; $Os^{+4}$ : 0,62 - 0,01 |
| " | O) Lösung B mit 2 g Bismuthiol I | $Pd^{+2}$ : 0,18 - 0,10 ; $Pt^{+4}$ : 0,67 - 0,45$^{dc}$<br>$Ir^{+4}$ : 0,13 - 0,04 ; $Rh^{+3}$ : 1,00 - 0,01 ;<br>$Ru^{+3}$ : 0,06 - 0,00 ; $Os^{+4}$ : 0,71 - 0,67 |
| " | P) Lösung G mit 2 g Bismuthiol I | $Pd^{+2}$ : 0,29 - 0,07$^{dc}$ ; $Pt^{+4}$ : 0,44 - 0,26$^{dc}$<br>$Ir^{+4}$ : 0,30 - 0,16 ; $Rh^{+3}$ : 0,14 - 0,00$^{dc}$<br>$Ru^{+3}$ : 0,03 - 0,00 ; $Os^{+4}$ : 0,34 - 0,02 |
| " | Q) Lösung B mit 2 g Mercaptobenz-thiazol-2 | $Pd^{+2}$ : 0,11 - 0,00 ; $Pt^{+4}$ : 0,63 - 0,58$^{dd}$ ;<br>0,52 - 0,00$^{dc}$<br>$Ir^{+4}$ : 0,06 - 0,01 ; $Rh^{+3}$ : 0,79 - 0,06$^{dc}$ ;<br>$Ru^{+3}$ : 0,13 - 0,05 ; $Os^{+4}$ : 0,72 - 0,68 |
| " | R) Lösung G mit 2 g 2-Mercaptobenz-thiazol | $Pd^{+2}$ : 0,28 - 0,00$^{dc}$ ; $Pt^{+4}$ : 0,70 - 0,00$^{dc}$<br>$Ir^{+4}$ : 0,42 - 0,18$^{dc}$ ; $Rh^{+3}$ : 0,62 - 0,00$^{dc}$<br>$Ru^{+3}$ : 0,28 - 0,19 ; $Os^{+4}$ : 0,73 - 0,04 |

dc = diffuse comet-like; dd = diffuse discontinuous; ds = sharp discontinuous.

| Literatur | Fließmittel | $R_F$-Werte |
|---|---|---|
| (12) | Äthylalkohol + 5 n HCl (9o : 1o) | $Pt^{+4}$ : o,9o; $Pd^{+2}$ : o,9o |
| " | Isopropylalkohol + 5 n HCl (9o : 1o) | $Pt^{+4}$ : o,95; $Pd^{+2}$ : o,85 |
| " | Butylalkohol gesätt. mit 1 n HCl | $Pt^{+4}$ : o,54; $Pd^{+2}$ : o,46 |
| " | Amylalkohol gesätt. mit 2 n HCl | $Pt^{+4}$ : o,3o; $Pd^{+2}$ : o,26 |
| (13) | Methyläthylketon + 3o % HCl (16 Std., 5oγ) | Os : - ; Pt : o,76; Pd : o,56; Rh und Ir : o,o6 ; Ru : - |
| " | Methyläthylketon + 3o % HCl (16 Std., 25γ) | Os : - ; Pt : o,78; Pd : o,56; Rh und Ir : o,o5 ; Ru : - |
| " | Methyläthylketon + 3o % HCl ( 8 Std., 5oγ) | Os : o,92; Pt : o,84; Pd : o,61; Rh und Ir : o,o9 ; Ru : o,o9 |
| " | Methyläthylketon + 3o % HCl ( 8 Std., 25γ) | Os : o,93; Pt : o,84; Pd : o,6o; Rh und Ir : o,o9 ; Ru : o,o8 |
| " | Methyläthylketon + 3o % HCl (16 Std., 5oγ) | Os : - ; Pt : o,84; Pd : o,64; Rh und Ir : o,17 ; Ru : - |
| " | Methyläthylketon + 3o % HCl (16 Std., 25γ) | Os : - ; Pt : o,85; Pd : o,65; Rh und Ir : o,17 ; Ru : - |

| Literatur | Fließmittel | $R_F$-Werte |
|---|---|---|
| (13) | Methyläthylketon + 3o % HCl ( 8 Std., 5o$\mu$g) | Os : - ; Pt : o,83; Pd : o,65; Rh und Ir : o,16 ; Ru : - |
| " | Methyläthylketon + 3o % HCl ( 8 Std., 25 $\mu$g) | Os : - ; Pt : o,82; Pd : o,62; Rh und Ir : o,15 ; Ru : - |
| " | Methylpropylketon + 3o % HCl (16 Std., 5o $\mu$g) | Os : - ; Pt : o,75; Pd : o,53; Rh und Ir : o,11 ; Ru : - |
| " | Methylpropylketon + 3o % HCl (16 Std., 25 $\mu$g) | Os : - ; Pt : o,75; Pd : o,52; Rh und Ir : o,1o ; Ru : - |
| " | Methylpropylketon + 3o % HCl ( 8 Std., 5o $\mu$g) | Os : o,89; Pt : o,81; Pd : o,56; Rh und Ir : o,11 ; Ru : o,07 |
| " | Methylpropylketon + 3o % HCl ( 8 Std., 25 $\mu$g) | Os : o,91; Pt : o,81; Pd : o,56; Rh und Ir : o,11 ; Ru : o,07 |
| " | Methylpropylketon + 3o % HCl ( 8 Std., 5o $\mu$g) | Os : - ; Pt : o,8o; Pd : o,57; Rh und Ir : o,17 ; Ru : - |
| " | Methylpropylketon + 3o % HCl ( 8 Std., 25 $\mu$g) | Os : - ; Pt : o,8o; Pd : o,57; Rh und Ir : o,15 ; Ru : - |

| Literatur | Fließmittel | $R_F$-Werte |
|---|---|---|
| (14) | o,495 m $HNO_3$ in Isoamylalkohol | $PtH_2Cl_4$ : o,12; $PdCl_2$ : o,15 |
| " | o,99o m " " " | $PtH_2Cl_4$ : o,28; $PdCl_2$ : o,2o |
| " | 1,98o m " " " | $PtH_2Cl_4$ : o,44; $PdCl_2$ : o,27 |
| " | 3,96o m " " " | $PtH_2Cl_4$ : o,38; $PdCl_2$ : o,31 |
| " | 6,o55 m " " " | $PtH_2Cl_4$ : o,31; $PdCl_2$ : o,35 |
| " | 7,92o m " " " | $PtH_2Cl_4$ : o,24; $PdCl_2$ : o,28 |
| " | 9,94o m " " " | $PtH_2Cl_4$ : o,2o; $PdCl_2$ : o,17 |
| (15) | n-Butanol + 1 N HCl | $Ru^{+4}$ : o,13 ± o,o3; $Rh^{+4}$ : (quene Jusqu'à o) et quene $Ir^{+4}$ : o,o6 ± o,o2; $Pd^{+4}$ : o,47 ± o,o4; $Pt^{+4}$ : o,62 ± o,o4 |
| " | n-Butanol + 2 N HCl | $Ru^{+4}$ : o,18 ± o,o3; $Rh^{+4}$ : o,11 ± o,o3; et quene o,o5 ± o,o2 $Ir^{+4}$ : o,12 ± o,o3; $Pd^{+4}$ : o,62 ± o,o4; $Pt^{+4}$ : o,73 ± o,o4 |

| Literatur | Fließmittel | $R_F$-Werte |
|---|---|---|
| (15) | n-Butanol + 4 N HCl | $Ru^{+4}$ : 0,33 ± 0,03; $Rh^{+4}$ : 0,27 ± 0,03; 0,19 ± 0,03<br>$Ir^{+4}$ : 0,39 ± 0,04; $Pd^{+4}$ : 0,80 ± 0,03;<br>$Pt^{+4}$ : 0,92 ± 0,03 |
| " | n-Butanol + 6 N HCl | $Ru^{+4}$ : 0,49 ± 0,03; $Rh^{+4}$ : 0,38 ± 0,04;<br>$Ir^{+4}$ : 0,51 ± 0,04; $Pd^{+4}$ : 0,79 ± 0,04;<br>$Pt^{+4}$ : 0,90 ± 0,05 |
| " | n-Butanol + 8 N HCl | $Ru^{+4}$ : 0,52 ± 0,03; $Rh^{+4}$ : 0,40 ± 0,02;<br>$Ir^{+4}$ : 0,56 ± 0,04; $Pd^{+4}$ : 0,73 ± 0,04;<br>$Pt^{+4}$ : 0,87 ± 0,05 |
| " | n-Butanol + 10 N HCl | $Ru^{+4}$ : 0,44 ± 0,03; $Rh^{+4}$ : 0,31 ± 0,03;<br>$Ir^{+4}$ : 0,57 ± 0,04; $Pd^{+4}$ : 0,62 ± 0,03;<br>$Pt^{+4}$ : 0,75 ± 0,06 |
| " | n-Butanol + 12 N HCl | $Ru^{+4}$ : 0,35 ± 0,03; $Rh^{+4}$ : 0,27 ± 0,02;<br>$Ir^{+4}$ : 0,55 ± 0,04; $Pd^{+4}$ : 0,54 ± 0,05;<br>$Pt^{+4}$ : 0,71 ± 0,08<br>(queue jusqu'à 0,51) |

## Literaturverzeichnis zum Anhang

(1) E. Blasius undM. Fischer, Z. analyt. Chem. 177, (196o) 412.

(2) E. Pfeil, A. Friedrich und Th. Wachsmann, Z. analyt. Chem. 158, (1957) 429.

(3) A.S. Kertes und A. Beck, Journal of Chromat. Vol. 2 (1959) 362.

(4) M. Lederer, Nature 163 (1949), 598

(5) R. Fournier, Rev. Métallurgie 52, (1955), 596.

(6) M. Lederer und A.S. Kertes, Anal. chim. Acta 15 (1956) 543.

(7) M. Shibata, Bull. of the T.I.T.Ser.-B (1953) No. 1, 73

(8) N.F. Kember und R.A. Wells, Analyst, 8o (1955) 735.

(9) G. Carleson, Acta chim. scand. 8 (1954) 1673.

(1o) A.K. Majumdar und M.M. Chakrabartty, Anal. Chimica Acta Vol. 18 (1958) 193.

(11) A.K. Majumdar und Chakrabartty, M.M., Anal. Chimica Acta Vol. 19 (1958) 129.

(12) M. Lederer, Anal. chim. Acta Vol. 5 (1951) 185.

(13) F.H. Burstall, G.R. Davies, R.P. Linstead, R.A. Wells, J.Chem. Soc. (London) 195o, 516

(14) A.S. Kertes und A. Beck, Bull. Res. Counc. of Israel, Vol. 7 A, (1958) 138

(15) Vgl. Anal. chim Acta (Amsterdam) 16, (1957) 555 - 569

Die vorliegende Arbeit wurde am Staatlichen Forschungsinstitut für Geochemie in Bamberg von März 1960 bis Juni 1962 ausgeführt. Durch das freundliche Entgegenkommen von Herrn Prof. Dr. E. Pfeil, Marburg, war es mir möglich, einen Teil der Arbeit an seinem Institut durchzuführen.

Meinem, inzwischen leider verstorbenen, verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. W. Noddack danke ich für die Themastellung und seine wohlwollende Unterstützung. In gleicher Weise fühle ich mich Herrn Prof. Dr. E. Pfeil und Herrn Dr. Meier für die Hilfe und wertvollen Ratschläge nach dem Tod von Herrn Prof. Dr. W. Noddack verpflichtet.

## Lebenslauf

Am 3o. Januar 193o wurde ich als Tochter des Dozenten Ferruh Sanir in Ankara geboren.

Nach dem Besuch der Volksschule (1936 - 1942), der Mittelschule (1942 - 1945) und des Lyzeums(1945 - 1948) in Ankara studierte ich an der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Ankara Chemie und legte 1955 das Diplomexamen mit Erfolg ab. Anschließend arbeitete ich in einem staatlichen chemischen Laboratorium.

Seit November 1959 bin ich als Stipendiatin des Deutschen Akademischen Austauschdienstes am Staatlichen Forschungsinstitut für Geochemie in Bamberg. Dort erhielt ich von Herrn Professor Dr. W. Noddack das Thema der Doktorarbeit und belegte ab Sommer-Semester 196o an der Universität Erlangen Vorlesungen und Praktikas.

Sevim Sanir

8-X-1962

GEDRUCKT BEI LUDWIG MÜLLER ERLANGEN